

Projecte fi de carrera

## Enginyeria de materials

### Estudi a diferents escales de la corrosió de canonades de coure per a la distribució d'aigua potable

#### MEMÒRIA

**Autor:** Anna Amell i Tosas  
**Director:** Maria Sarret Pons  
**Ponent:** Mercè Segarra Rubí  
**Convocatòria:** Novembre 2007



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona





*A l'Adrià, perquè quan sigui gran pugui ser el què més desitgi*

*Al Lluís, perquè no perdi la sort que ha tingut des que era petit*



## Resum

El coure és el material més rendible per a les instal·lacions de fontaneria, gas i calefacció perquè garanteix baixos costos d'instal·lació i manteniment i, gràcies a la seva gran resistència, assegura llargs anys de rendiment. A més, és reciclable en la seva pràctica totalitat, mantenint intactes les seves propietats després de ser reciclat. Tot i així, la capacitat de preveure, explicar o solucionar els problemes puntuals relacionats amb la corrosió del coure és limitada. En aquest projecte es vol realitzar un estudi bàsic sobre la influència dels diferents components d'una aigua potable convencional (especialment els diferents tipus d'anions) en la corrosió de canonades de coure. S'han estudiat canonades comercials i amb quatre tractaments superficials diferents a partir de dues línies diferents d'actuació:

- 1) Assajos accelerats on el material estigui en contacte amb un medi salí altament concentrat.
- 2) Disseny i posada en marxa d'una planta pilot on el material estigui en contacte amb un medi de composició controlada però anàloga a la real i sota un règim de treball que reproduïxi un cicle de servei real.

L'evolució de la corrosió en ambdós casos s'ha seguit mitjançant tècniques electroquímiques (mesura del potencial i determinació de la resistència a la polarització) i de caracterització de la superfície de coure afectada (microscòpia òptica i electrònica, anàlisi química i d'estructures). També s'ha dut a terme un control de composició biològica i química de l'aigua emprada en cada experiment.

En tots els casos s'ha produït corrosió homogènia i no localitzada, essent els anions clorur i bicarbonat els més influents en el procés, i s'ha identificat les estructures característiques dels compostos de coure a la superfície dels tubs. S'ha avaluat els principals avantatges i inconvenients del disseny de la planta pilot utilitzada i de les condicions òptimes per al seu funcionament. En resum, s'ha establert les pautes de treball per a futurs assaigs i experiments, ja que aquest projecte comprèn l'etapa inicial d'un projecte d'investigació molt més extens.





# Índex

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>ÍNDEX</b>	<b>3</b>
<b>1. GLOSSARI</b>	<b>7</b>
1.1. Sigles	7
1.2. Símbols	7
<b>2. INTRODUCCIÓ</b>	<b>9</b>
2.1. La Farga Group (LFG)	9
2.2. Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep)	10
2.3. El coure en fontaneria	11
2.4. La corrosió de canonades de coure	12
2.4.1. El fenomen de corrosió	12
2.4.2. La corrosió electroquímica	13
2.5. La motivació del projecte	18
<b>3. OBJECTIUS</b>	<b>19</b>
<b>4. L'ESTUDI DE LA CORROSIÓ MITJANÇANT TÈCNIQUES ELECTROQUÍMIQUES</b>	<b>21</b>
4.1. Altres assaigs de corrosió	23
<b>5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
5.1. Planta pilot per a l'estudi de la corrosió de canonades de coure	25
5.1.1. Disseny	25
5.1.2. Règim de treball	27



5.1.3.	Composició i control de l'aigua	27
5.1.4.	Tipus de canonades estudiades	28
<b>5.2.</b>	<b>Assaigs accelerats</b>	<b>29</b>
<b>5.3.</b>	<b>Tècniques electroquímiques</b>	<b>29</b>
5.3.1.	Mesura del potencial d'elèctrode a circuit obert ( $E_{OCP}$ )	30
5.3.2.	Polarització lineal de l'elèctrode (LP)	31
5.3.3.	Escombrat potenciodinàmic (PDS)	32
5.3.4.	La cel·la de treball	32
<b>5.4.</b>	<b>Tècniques d'anàlisi i caracterització</b>	<b>34</b>
5.4.1.	Microscòpia òptica (OM)	34
5.4.2.	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	34
5.4.3.	Espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X (EDS)	34
5.4.4.	Espectroscòpia electrònica per a l'anàlisi química (ESCA)	34
5.4.5.	Difracció de raigs X (XRD)	35
<b>6.</b>	<b>RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>37</b>
<b>6.1.</b>	<b>Planta pilot</b>	<b>37</b>
6.1.1.	Funcionament de la planta pilot	37
6.1.2.	Composició de l'aigua	38
6.1.3.	Assaigs de corrosió	40
6.1.4.	Caracterització superficial del coure	41
<b>6.2.</b>	<b>Assaigs accelerats</b>	<b>50</b>
6.2.1.	Sèrie curta	50
6.2.2.	Sèrie llarga	54
<b>CONCLUSIONS</b>		<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		<b>63</b>
<b>Referències bibliogràfiques</b>		<b>63</b>
<b>Bibliografia complementària</b>		<b>63</b>





<b>ANNEX</b>	<b>65</b>
<b>A. Principals equacions matemàtiques de corrosió</b>	<b>65</b>
A.1. Equació de Nernst	65
A.2. Equació de Butler-Volmer	65
A.3. Equació de Tafel	66
A.4. Equació de Stern-Geary	66
<b>B. Avaluació de l'impacte ambiental</b>	<b>69</b>
B.1. Normativa	69
<b>C. Avaluació dels costos del projecte</b>	<b>71</b>





# 1. Glossari

## 1.1. Sigles

EDS	Espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X (de l'anglès <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> )
ESCA	Espectroscòpia electrònica per a l'anàlisi química (de l'anglès, <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> )
IC	Cromatografia iònica (de l'anglès, <i>Ion Chromatography</i> )
ICP	Espectrometria d'emissió en plasma d'inducció acoblada (de l'anglès <i>Inductively Coupled Plasma</i> )
LP	Polarització lineal (de l'anglès, <i>Linear Polarization</i> )
OCP	Potencial de circuit obert (de l'anglès, <i>Open Circuit Potential</i> )
OM	Microscòpia òptica (de l'anglès, <i>Optical Microscopy</i> )
PDS	Escombrat potenciodinàmic (de l'anglès, <i>Potential Dynamic Scanning</i> )
SEM	Microscòpia electrònica d'escombrat (de l'anglès, <i>Scanning Electronic Microscopy</i> )
XRD	Difracció de raigs X (de l'anglès, <i>X-Ray Diffraction</i> )

## 1.2. Símbols

$a$	Activitat química
$E$	Potencial o voltatge
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosió
$E_{\text{OCP}}$	Potencial d'elèctrode a circuit obert
$F$	Constant de Faraday ( $F = 96500 \text{ C/mol}$ )
$I_{\text{corr}}$	Intensitat de corrent de corrosió



$j$	Densitat de corrent
$j_{\text{corr}}$	Densitat de corrent de corrosió
$n$	Nombre d'electrons bescanviats en un procés
$R$	Constant dels gasos ideals ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$R_p$	Resistència a la polarització
$T$	Temperatura
$\beta_a$	Pendent anòdic de Tafel
$\beta_c$	Pendent catòdic de Tafel
$\eta$	Sobrepotencial d'elèctrode



## 2. Introducció

Aquest projecte s'ha desenvolupat íntegrament al Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep) de la Universitat de Barcelona. És un treball experimental que forma part d'un projecte d'investigació obert que Electrodep duu a terme per a l'empresa La Farga Group (LFG). A mode d'antecedents, aquesta introducció presenta ambdues entitats així com les característiques del material protagonista. A més, s'introdueixen algunes nocions sobre el fenomen de la corrosió i el seu efecte sobre les canonades de coure per tal de, a partir d'això, presentar la motivació del present projecte.

### 2.1. La Farga Group (LFG)

Francesc Lacambra Terradellas va obrir el 1808 una petita foneria familiar ubicada al barri portuari de la Barceloneta, que proveïa el mercat espanyol d'articles de coure i bronze. La innovació tècnica va permetre traslladar l'empresa a les Masies de Voltregà (Osona), a la riba del riu Ter, i, d'aquesta manera, aprofitar l'energia hidràulica. La Farga Lacambra (LFL) va evolucionar fins a la producció de llars per calderes de vapor, tant per a la generació d'energia elèctrica com per a locomotores del ferrocarril.

A partir de llavors, LFL no pararia d'evolucionar i innovar fins a convertir-se en una de les principals empreses europees proveïdores de coure. A principis del 2002, LFL tenia 124 treballadors i havia assolit una producció de 76.000 Tm de coure, amb una facturació de 128 milions d'euros, el 66 % dins del mercat espanyol i el 34 % en altres mercats de la Unió Europea. A més dels productes derivats del coure, venia tecnologia pròpia. LFL havia participat en la construcció de catorze plantes arreu del món – Corea del Sud, Mèxic, Estats Units i Ucraïna – i en tenia una en procés a l'Iran.

L'any 2003, **La Farga Group (LFG)** es constitueix com una empresa familiar i té com a objecte dirigir, gestionar i oferir serveis d'assessorament a la resta de societats del grup, així com gestionar les seves participacions. LFG és constituïda per:

- La Farga Lacambra, SAU (LFL): té per objecte social la fabricació i comercialització de semielaborats de coure a partir de materials reciclats. La seva tecnologia de reciclatge permet recuperar coure creant un cercle tancat i ecològic, amb el menor cost mediambiental.



- La Farga Tub, SL (LFT, antiga Tubo Técnico Europeo): té com a activitat principal la venda i distribució de canonades de coure. Els mercats en els quals opera actualment són els de distribució de materials de sanejament i calefacció, aire condicionat i refrigeració i el mercat industrial per a la fabricació d'accessoris.
- La Farga Rod, SLU (LFR): té per objecte social la fabricació i comercialització de fil de màquina electrolític de coure a partir de càtodes grau A registrats al LME (London Metal Exchange) i COMEX (New York Commodities Exchange).

Independentment de les societats esmentades, La Farga Group va crear el 2004 la Fundació La Farga, aportant el 50% del seu capital fundacional. I l'any que ve, el 2008, se celebrarà el bicentenari de la fundació de La Farga Lacambra, amb la construcció del Museu del Coure i amb l'edició del llibre d'història dels 200 anys de l'empresa.

## 2.2. Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep)

El Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep) de la Universitat de Barcelona, està constituït al voltant d'un grup consolidat d'investigadors que han dirigit els seus esforços a l'aplicació de la tecnologia electroquímica a processos d'interès industrial i a l'estudi de la corrosió dels materials. Electrodep està capacitada per donar assessorament tècnic i posar a punt nous processos per a les empreses interessades en la fabricació de dipòsits i/o la caracterització de materials. Ha implantat un sistema de Gestió de la Qualitat d'acord amb el procés d'acreditació de Centres de Suport a la Innovació Tecnològica (Xarxa IT) basat en els requisits de les normes ISO9001. Des de l'any 1995 està considerat Grup de Recerca Consolidat (SGR) pel Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (DURSI) de la Generalitat de Catalunya.

Electrodep s'ha especialitzat en la prestació de serveis com:

- Desenvolupament de nous productes des d'escala nano a planta pilot: aliatges binaris i ternaris, compòsits amb matriu metàl·lica, etc.
- Disseny de nous banys per a l'obtenció de recobriments amb propietats preestablertes de duresa, durabilitat, resistència, brillantor, etc.
- Implementació de la tecnologia electroquímica en la indústria microelectrònica.



- Obtenció de capes primes i/o multicapes magnètiques.
- Electrodeposició sobre microestructures.
- Estudi estructural, morfològic, físic i electroquímic de recobriments i materials metàl·lics.
- Assessorament per a la millora de processos industrials en funcionament.
- Estudis de corrosió.

### 2.3. El coure en fontaneria

En fontaneria, el coure és un dels materials més emprats. El 95% dels professionals prefereixen el coure per la seva familiaritat, qualitat, cost i facilitat d'instal·lació. Una de les propietats més importants és el fet de ser un material 100% reciclable, el 35% del consum de coure del món procedeix de coure reciclat. L'estalvi energètic que comporta el reciclat de coure contribueix a la conservació dels nostres recursos naturals. El coure manté fins al 90% del seu valor un cop usat, per la qual cosa és fàcil de recollir. Fa molt temps que s'utilitza en instal·lacions domèstiques, i la seva durabilitat dona valor afegit a una llar. En cas d'incendi, el coure no és inflamable, és incombustible i no condueix les flames a través de les parets. A més, no desprèn gasos tòxics ni interromp el subministrament d'aigua.

L'alternativa del coure són els materials plàstics, però encara presenten molts desavantatges. Per exemple, l'elevat grau d'expansió dels plàstics fan que sigui necessari deixar espais addicionals en les instal·lacions. Els plàstics continuen la seva polimerització durant la seva vida útil, desprenent substàncies orgàniques que afavoreixen l'aparició de colònies de bacteris. Per exemple, si en una aigua hi ha present el bacteri de la legionel·la, després de 21 dies a 40°C, la generació de colònies es dona amb la relació 1:540:865.000 (coure:acer inoxidable:plàstic). Les instal·lacions de coure es protegeixen mitjançant tractaments tèrmics i químics que els plàstics no són capaços de suportar. El tub de coure aguanta temperatures de -196 a 250°C mentre que molts dels tubs plàstics comencen a perdre les seves propietats i a desestabilitzar-se a partir dels 70°C. A més, el plàstic no és un material definitiu, la seva formulació està en contínua evolució i una instal·lació pot quedar obsoleta en pocs anys, amb l'agreujant que és un material difícil de reciclar i amb molt d'impacte sobre el medi ambient.



Ara bé, a banda de tot això, com que el coure és un metall, el seu inconvenient és el fet de ser susceptible a la corrosió.

## 2.4. La corrosió de canonades de coure

### 2.4.1. El fenomen de corrosió

La corrosió es pot definir com “la tendència dels metalls a tornar al seu estat natural” ja que la majoria de metalls en el seu estat natural formen compostos (òxids, sals, ...)

Hi ha diferents tipus de corrosió en funció del medi i de les condicions de treball:

- Corrosió electroquímica o polaritzada: es pot donar quan el material està en contacte amb un medi que conté espècies electroquímicament actives, capaces de combinar-se amb el metall. És la que es tracta en aquest projecte i es detalla més avall.
- Corrosió per oxigen: es pot donar en superfícies exposades directament a l'oxigen, afavorida a altes temperatures i pressions.
- Corrosió aèria: es pot donar quan el medi és una capa condensada d'aire, que cobreix el metall.
- Corrosió terrestre: es dona quan el medi està format per una capa condensada d'humitat provinent del sòl. Són causes d'aquesta corrosió l'aireig diferencial, l'acidesa del sòl, la composició química del sòl, els corrents errants, els bacteris anaeròbics o la formació d'un parell galvànic.
- Corrosió-erosió: es produeix per una velocitat de circulació d'aigua inapropiada, quan es remouen els ions coure de la superfície abans que es pugui formar la capa protectora.
- Corrosió galvànica: es pot donar quan, per la unió de dos metalls diferents, es forma una pila galvànica.
- Corrosió microbiològica: produïda pels bacteris.





### 2.4.2. La corrosió electroquímica

La corrosió electroquímica metàl·lica es deu a un procés de dissolució anòdica o oxidació d'un metall en contacte amb un medi ambient que es pot esquematitzar, pel cas del coure, segons:



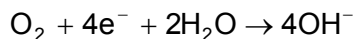
Metall	Símbol químic	E (V)
Magnesi	Mg	- 2,40
Alumini	Al	- 1,69
Manganès	Mn	- 1,10
Zinc	Zn	- 0,76
Ferro	Fe	- 0,44
Cadmi	Cd	- 0,40
Níquel	Ni	- 0,25
Estany	Sn	- 0,16
Plom	Pb	- 0,13
<b>Hidrogen</b>	<b>H</b>	<b>± 0,00</b>
Coure	Cu	+ 0,35
Plata	Ag	+ 0,81
Mercuri	Hg	+ 0,86
Or	Au	+ 1,38
Platí	Pt	+ 1,60

Taula 2.1. Sèrie de potencials dels metalls respecte l'hidrogen. Un potencial negatiu és la disposició a cedir electrons (càtode) i un potencial positiu és la disposició a admetre electrons (ànode).

En general, la corrosió s'inicia si el metall té un potencial diferent al dels ions del medi com, per exemple, els protons ( $\text{H}^+$ ). A la Taula 2.1 es pot veure que la major part dels metalls comercials tenen un potencial (E) negatiu respecte l'hidrogen, mentre que el coure el té positiu i per això es pot considerar com a metall noble. Per tant, entre els metalls més habituals emprats en la fabricació de canonades, el coure és el que té menor tendència a la corrosió.

Sempre que es produeix una oxidació es dona també el procés contrari i, per al cas de les canonades de coure, la reacció de reducció predominant és la de l'oxigen:





D'aquí que la presència d'oxigen i altres agents oxidants sigui essencial per causar la corrosió del coure i els seus aliatges. D'altra banda, es pot formar l'òxid de coure (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , entre els ions  $\text{Cu}^+$  i els ions  $\text{OH}^-$ , creant-se un recobriment adherent, no porós i homogeni que protegirà el coure de l'atac que pateix per part del medi que l'envolta.

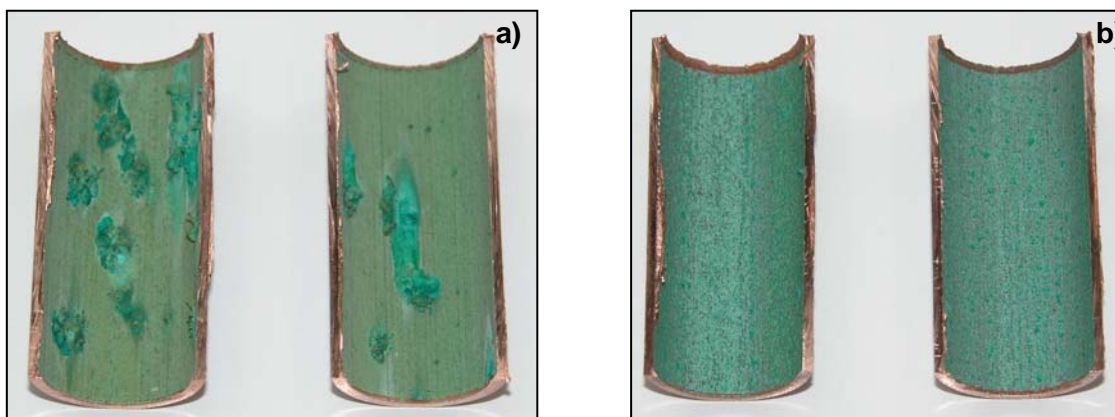


Figura 2.1. Secció de dos trams de canonades de coure afectades de corrosió a) local (picadures) i b) generalitzada (homogènia). Els fragments corresponen a instal·lacions de circulació de a) aigua freda i b) aigua calenta.

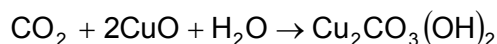
Amb freqüència, sobre aquest recobriment es depositen altres capes constituïdes per altres compostos de coure que també el protegeixen. Si per algun motiu es desprengués aquesta pel·lícula<sup>1</sup>, la corrosió del tub augmentaria localment i es podria arribar a produir una picadura Figura 2.1<sup>2</sup> i Figura 2.2.

<sup>1</sup> L'òxid que es pugui arribar a desprendre no és perjudicial per a la salut ja que, per una banda, el coure és necessari per al metabolisme humà i, per l'altra, faria falta consumir 22,5 L d'aigua en canonada de coure nova per ingerir la mateixa quantitat de coure que conté un plat d'ostres.

<sup>2</sup> Els resultats exposats en aquest capítol corresponen al projecte d'investigació dut a terme per Electrodep per a LFG i en el qual s'emmarca el present projecte de fi de carrera.



Quant a l'efecte de la temperatura, si bé el concepte general és que, a més temperatura, més corrosió, a les canonades de coure sovint es dona el contrari. Això es deu a què el contingut en diòxid de carboni dissolt,  $\text{CO}_2$ , juga un paper important en el procés ja que reacciona amb els òxids de coure per formar un carbonat de coure característic pel seu color verd (malaquita):



Com que és un gas, la solubilitat del  $\text{CO}_2$  disminueix quan la temperatura augmenta i, per tant, a major temperatura, menor capacitat de produir processos de corrosió. Per això, sovint es corrouen més fàcilment les canonades de coure d'aigua freda que les d'aigua calenta.

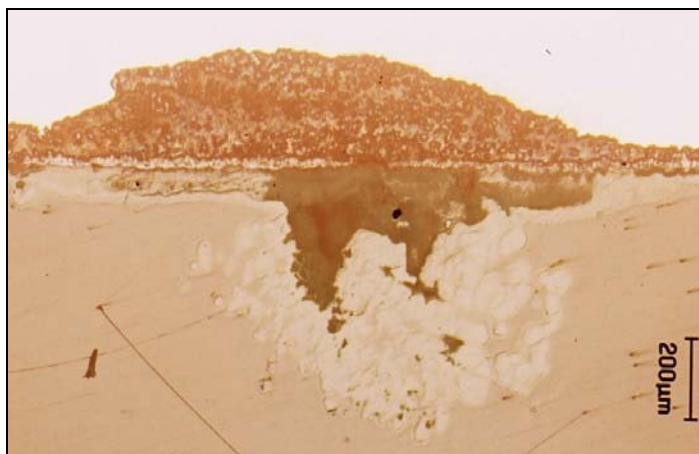


Figura 2.2. Imatge de microscòpia òptica (OM) de la secció d'una de les acumulacions que s'observen a la superfície interior del tub d'aigua freda (Figura 2.1.a), mostrant la picadura que s'amaga a sota.

Considerant la naturalesa del fenomen de la corrosió per picadura i a partir de les proves de laboratori, hi haurà perforació si sobre la zona d'atac la capa de protecció s'interromp localment. Les imatges i anàlisis realitzats posen de manifest la complexitat de l'estructura de la picadura, amb multiplicitat d'estructures i espècies químiques distribuïdes amb un cert ordre:



- A la part interna de la picadura, es detecta majoritàriament  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>1</sup>, i el clorur de coure (I) (Figura 2.3).
- A la protuberància formada pels productes de corrosió (color majoritàriament verd), s'obtenen espècies oxidades (carbonats – malaquita i càlcic – i òxids). A l'espectre EDS (Figura 2.3.c) s'observa que els pics corresponents al C i al O són molt més intensos que en el cas anterior. Aquesta composició és també la que es troba quan s'analitza la superfície del fragment de canonada d'aigua calenta.

---

<sup>1</sup> Es dedueix que és Cu (I) pel mecanisme: una part dels ions de Cu (I) que es formen a la picadura s'oxida a ions Cu (II). Amb el coure metàl·lic, aquests es redueixen de nou a Cu(I), mantenint així un cicle. Una altra part dels ions Cu(I) travessa la capa i s'oxida amb l'oxigen i el  $\text{CO}_2$  de l'aigua, formant els corresponents òxids i carbonats.



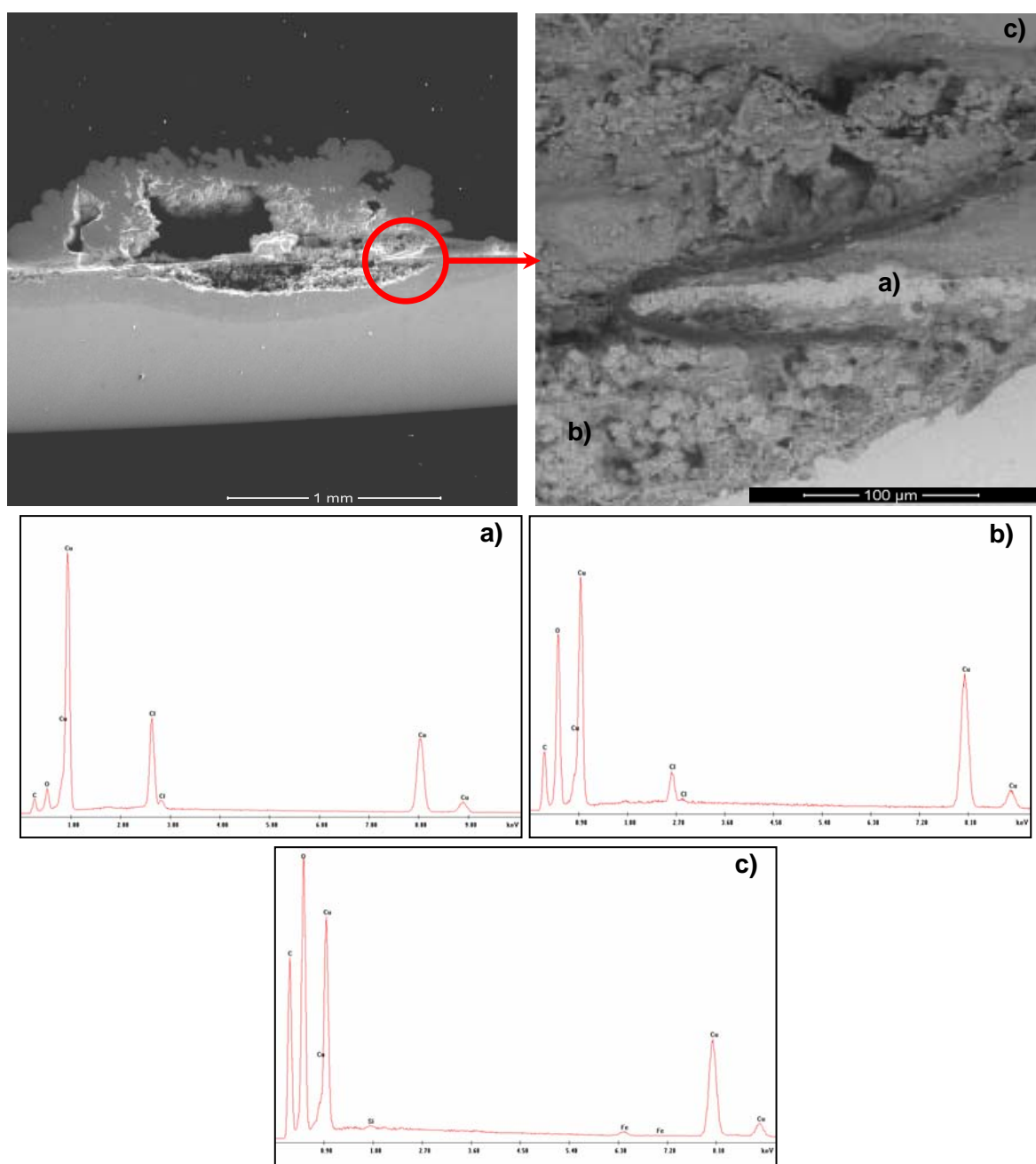


Figura 2.3. Imatge de microscòpia electrònica (SEM) i ampliació de la secció d'una de les acumulacions que s'observen a la superfície interior del tub d'aigua freda (Figura 2.1.a), mostrant la picadura que s'amaga a sota. A sota, espectres EDS de les zones indicades.



## 2.5. La motivació del projecte

A partir del treball efectuat sobre la caracterització de les picadures, es va plantejar la possibilitat d'investigar quines són les condicions més favorables per a la creació de les mateixes en uns tipus determinats de canonades de coure. La idea era controlar el comportament de les canonades *in situ* amb la intenció de detectar el moment precís en què s'iniciés la corrosió localitzada i relacionar-ho amb algun canvi en algun altre paràmetre: composició de l'aigua, pH del medi...

LFG va proporcionar a Electrodep quatre tipus diferents de canonades. Tot i ser de coure, cadascuna està sotmesa a un tractament de la superfície interna diferent. Cal dir que aquestes dades són confidencials i pròpies de LFG, per la qual cosa no se'n van donar detalls (ni se'n donen en aquesta memòria). Els quatre tipus de canonades es diferenciaven tal i com se les va anomenar: INDUSTRIAL (**I**), NORMAL (**N**), SANCO (**S**) i OXIDAT (**O**). Aquesta serà la nomenclatura que s'utilitzarà d'ara endavant en aquesta memòria.



### 3. Objectius

El projecte d'investigació complet ha d'arribar a trobar les condicions sota les quals es produeix el deteriorament irreversible d'una canonada per corrosió, moment en el qual cal substituir-la. Això implicaria, per exemple, la definició dels agents corrosius més influents o els règim de circulació més desfavorable. Una etapa posterior és la de trobar una solució, sigui sobre el tractament de l'aigua o del material, que permeti allargar la vida útil de les canonades de coure.

Dins d'aquest àmbit, el present projecte representa l'etapa més inicial de l'anterior, amb els següents objectius específics:

- Posada en servei d'una planta pilot prèviament dissenyada per a l'estudi controlat de l'evolució de la corrosió en canonades de coure, sota condicions aproximadament reals de composició de l'aigua i règim de circulació. Comprovació i avaluació dels avantatges i inconvenients del seu disseny en referència al servei que ha de prestar. Per això es controlarà la composició de l'aigua, se seguirà l'evolució del comportament electroquímic del coure i es caracteritzarà la superfície afectada.
- Plantejament d'altres assaigs, paral·lels a la posada en marxa de la planta pilot, que proporcionin informació de la influència dels diferents components de l'aigua sobre la corrosió del coure però d'una manera més immediata. Així, tot i que es treballarà a condicions completament irreal, amb la informació obtinguda es podrà actuar sobre les modificacions de la planta pilot. Els assaigs seran, bàsicament, de tipus electroquímic i de caracterització superficial i estructural.







## 4. L'estudi de la corrosió mitjançant tècniques electroquímiques

Al capítol 2.4 s'ha introduït el concepte de corrosió i, més concretament, la corrosió en canonades de coure. Com que el seguiment electroquímic del procés representa una part fonamental del present projecte, en aquest capítol s'introdueix les idees bàsiques per a l'enteniment de les tècniques electroquímiques emprades en la metodologia experimental.

Les tècniques electroquímiques s'utilitzen per a estudiar la cinètica dels processos electròdics entre els quals s'inclou el fenomen de la corrosió. És a dir, la investigació del procés de corrosió es basa en la determinació de la dependència de la velocitat de corrosió en funció dels paràmetres: concentració, temperatura, força iònica...

La velocitat de reacció per a processos electròdics està representada per la densitat de corrent ( $j$ ) o sigui, en aquest cas, per la densitat de corrent de corrosió ( $j_{\text{corr}}$ ). A més, està fortament influenciada pel potencial ( $E$ ) del material. Per tant, les tècniques experimentals emprades es basen en la determinació de la dependència intensitat – potencial ( $I - E$ ) i l'estudi de diferents paràmetres que se'n poden deduir (veure Annex), a partir de la pertorbació del sistema, és a dir, el desplaçament respecte l'estat d'equilibri i la mesura de la resposta.

Quan un metall entra en contacte amb un medi aquós es produeix una separació de càrregues a la seva superfície (Figura 4.1.a). Això li confereix les característiques d'un condensador elèctric i, per tant, tindrà associades propietats elèctriques com ara capacitat, resistència i diferència de potencial. En aquest cas, la diferència de potencial es coneix com a potencial a circuit obert ( $E_{\text{OCP}}$ , de l'anglès *Open Circuit Potential*), ja que no hi ha pas de corrent elèctric net (Figura 4.1.b). Aquesta és la situació d'equilibri, que es pot variar si, per exemple, s'altera la composició de medi o s'aplica un corrent extern.



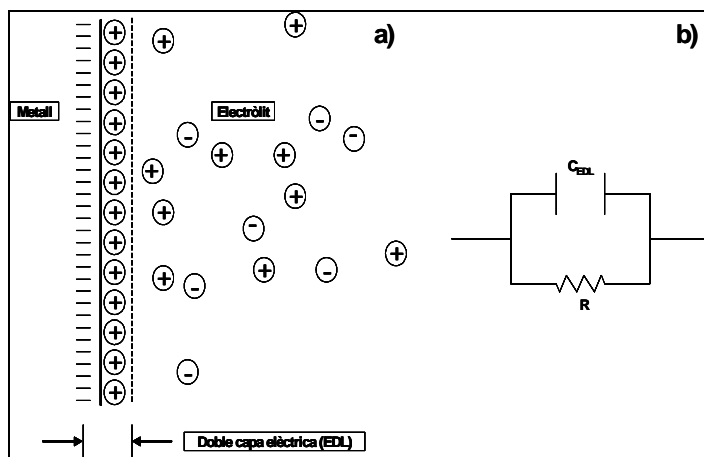


Figura 4.1. a) Esquema de la superfície d'un metall submergit en un electròlit (model de la doble capa elèctrica). b) Circuit elèctric simple amb els elements i propietats elèctriques similars a les de la doble capa elèctrica.

Existeixen més de 30 tècniques electroquímiques diferents que es poden classificar, per exemple, segons el tipus de pertorbació que provoquen al sistema. La Figura 4.2 resumeix les tècniques basades en l'aplicació d'un potencial extern.

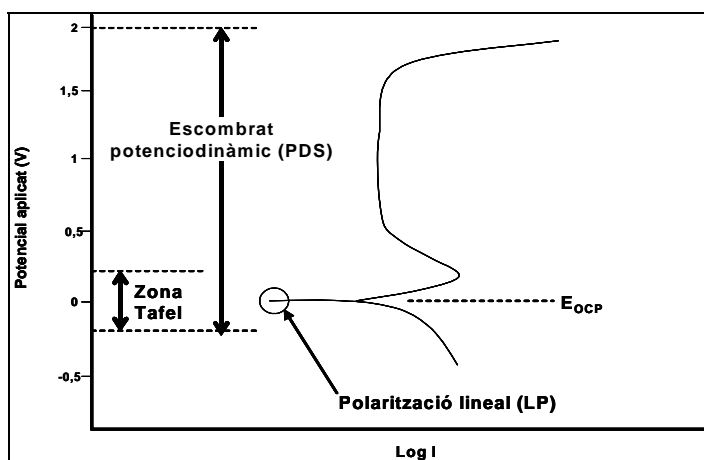


Figura 4.2. Resum de les tècniques electroquímiques de mesura de la corrosió basades en l'aplicació d'un potencial extern.

Les tècniques aplicades en aquest projecte es detallen al capítol 5.3.



## 4.1. Altres assaigs de corrosió

Cal fer un breu apunt sobre un dels mètodes més emprats industrialment per a la determinació de la resistència a la corrosió: la cambra de boira salina. Es basa en el fet de mantenir les mostres a estudiar dins una cambra tancada on es polvoritza una solució concentrada en sals i mesurar el temps que passa fins que apareixen els primers productes de corrosió. La resistència a la corrosió es dóna en hores d'assaig, per exemple, 720 h en NSS (de l'anglès, *Neutral Salt Spray*). A diferència de les tècniques electroquímiques, aquest és un mètode qualitatiu on els resultats s'obtenen en un medi que no correspon al real, ja que sovint és molt més concentrat. Es tracta, per tant, d'un assaig accelerat.

La capacitat de la cambra és habitualment d'uns 400 L, però pot ser més gran. El medi més utilitzat és el de clorur de sodi, però també s'utilitza el d'àcid acètic i el d'àcid acètic amb clorur de coure. Aquest mètode compleix tot un seguit de normes i estàndards i, per tant, es controlen paràmetres com ara la temperatura, la pressió de la solució polvoritzada, la preparació de la mateixa, la concentració, el pH,...





## 5. Metodologia experimental

En aquest capítol es descriuen els mètodes de treball i les tècniques de caracterització emprades. Està dividit en tres seccions principals: les dues primeres estan relacionades amb les diferents línies d'actuació plantejades: la posada en marxa i funcionament de la planta pilot i els assaigs accelerats. La tercera secció s'ocupa de les tècniques electroquímiques i de caracterització i anàlisi de superfícies perquè són independents de la línia d'actuació ja que s'apliquen a mostres que provenen tant de l'una com de l'altra.

Cal destacar, pel fet de ser un dels objectius del treball, que la definició del procediment experimental ha suposat part del desenvolupament del projecte.

### 5.1. Planta pilot per a l'estudi de la corrosió de canonades de coure

#### 5.1.1. Disseny

Per tal d'estudiar el comportament del coure en les seves condicions habituals de treball, s'ha dissenyat una planta pilot que simuli la instal·lació de canonades de coure per a la distribució d'aigua potable d'un habitatge convencional (Figura 5.1) amb les següents característiques:

- Té quatre branques o circuits diferents cadascuna amb una entrada i sortida de l'aigua controlada per una clau de pas. Això permet l'estudi de quatre materials diferents (si les condicions de cabal són iguals) o bé l'estudi d'un mateix material sota quatre condicions diferents. Les claus permeten també deixar una branca aïllada de la resta. En aquest projecte, s'ha optat per la primera opció.
- Per poder controlar el cabal d'aigua que passa es disposa d'un cabalímetre per cada branca de la planta, amb un límit de detecció superior de 4 L/min.
- Conté un dipòsit de 100 L de capacitat.
- Està muntada sobre una superfície mòbil ja que, en una segona fase del projecte, la planta ha de poder treballar *in situ*, és a dir, s'ha de poder transportar i connectar com a extensió d'una instal·lació real.



– L'estructura tubular de la planta és fixa excepte els trams horitzontals, on s'han col·locat uns connectors que permeten desmuntar aquest tram de manera independent a la resta de la planta. A més, cada tram horitzontal està format per quatre tubs connectats de 14 cm de diàmetre, cosa que ha permès treure diferents mostres per fer els assaigs electroquímics i de caracterització.



Figura 5.1. Planta pilot.

Els connectors utilitzats són de llautó que, tot i ser un aliatge de coure, podria crear problemes de corrosió en els punts d'unió amb el coure. Per això, s'ha realitzat un estudi previ mitjançant tècniques electroquímiques per comprovar que la seva utilització no afecta a la resposta del propi tub de coure.



### 5.1.2. Règim de treball

Per tal de simular el comportament d'una instal·lació d'aigua potable, s'ha dissenyat un protocol de funcionament de la planta que incorpora temps de funcionament i temps en repòs. S'ha establert el règim de treball a partir de la dada de 120 L/habitant-dia fet que suposa, considerant 4 habitants, un volum de circulació de 480 L/dia o de 120 L/dia per branca de la planta. Per assolir aquest règim de treball, s'ha configurat un conjunt de torns i cicles de funcionament diaris (Figura 5.2) i s'ha decidit treballar a un cabal per branca de 3.5 L/min que, amb el temps considerat, suposa un total de circulació "base" de 420 L/dia. Atenent a la secció del tub de treball (2,2 cm de diàmetre; 3,8 cm<sup>2</sup> de secció), el cabal escollit correspon a un flux de 0,15 m/s.

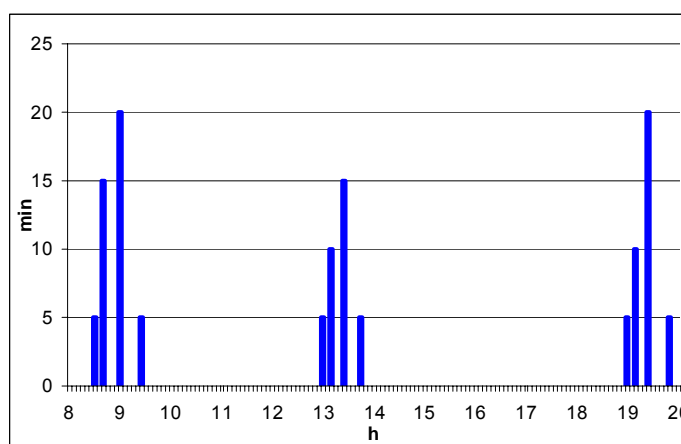


Figura 5.2. Representació temporal dels torns i cicles corresponents al règim de treball de la planta pilot.

### 5.1.3. Composició i control de l'aigua

Com que la planta pilot ha de representar un sistema real, s'ha utilitzat aigua de la xarxa de consum domèstic de Barcelona ciutat. De totes maneres, per tal d'obtenir dades de comportament amb un temps més reduït, s'han augmentat els nivells dels compostos inorgànics fins als límits de la potabilitat (segons el Reial Decret 140/2003). La taula 4.1 mostra la composició dels principals ions de l'aigua de la xarxa, així com el seu pH i la conductivitat, i els límits establerts per la normativa.



	Aigua de la xarxa	Límit
pH	7,44	6,5 – 9,5
Conductivitat ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	1031	2500
Sodi	118	200
Calci	65,5	
Magnesi	20,1	
Clorur	174,9	250
Nitrat	10,1	50
Sulfat	102,8	250

Taula 5.1. Composició (en ppm) de l'aigua de la xarxa de consum domèstic de la ciutat de Barcelona.

Per tal d'ajustar les composicions s'han utilitzat les següents sals: nitrat de sodi ( $\text{NaNO}_3$ ), sulfat de sodi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sulfat de magnesi ( $\text{MgSO}_4$ ) i clorur de calci ( $\text{CaCl}_2$ ). Periòdicament s'ha controlat:

- pH: pH-metre Metrohm.
- Conductivitat: conductímetre Metrohm.
- Composició catiònica. per espectrofotometria d'emissió en plasma d'inducció acoblada, ICP (de l'anglès *Inductively Coupled Plasma*)<sup>1</sup>.
- Composició aniònica. per cromatografia iònica, IC (de l'anglès *Ion Chromatography*)<sup>2</sup>.
- Anàlisi microbiològica<sup>3</sup>.

Aquesta mateixa composició s'ha utilitzat per a l'aigua emprada en els assaigs electroquímics de corrosió de les mostres extretes de la planta pilot.

#### 5.1.4. Tipus de canonades estudiades

S'ha disposat de canonades de coure de 22 mm de diàmetre i 0,93 mm de gruix de paret. Tal com s'ha indicat anteriorment, a les mateixes condicions de treball s'han estudiat quatre

<sup>1</sup> Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Unitat de ICP.

<sup>2</sup> Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Unitat de Tècniques Mediambientals Complementàries.

<sup>3</sup> Servei de Bacteriologia i Micologia. Facultat de Veterinària. Universitat Autònoma de Barcelona.





tipus de canonades les quals es diferencien pel tractament superficial al què han estat sotmeses, anomenats INDUSTRIAL (I), NORMAL (N), SANCO (S) i OXIDAT (O).

## 5.2. Assaigs accelerats

Sota aquest títol s'engloba un conjunt d'assaigs que s'han dut a terme per tal de generar picadures de manera controlada i relativament ràpida i monitoritzar electroquímicament l'evolució del sistema. Bàsicament s'ha estudiat la influència dels diferents anions que componen l'aigua potable: clorur, bicarbonat, sulfat i nitrat. Per això s'han emprat diferents dissolucions de cada ió per separat, emprant la corresponent sal sòdica amb una concentració del 5% en pes. S'ha iniciat l'estudi utilitzant un sol tipus de tub, **N**.

El muntatge experimental i les tècniques electroquímiques aplicades es descriuen més avall, i a continuació es detallen les sèries d'experiments que s'han realitzat en aquest cas:

- a) Sèrie curta: de dos dies de durada, per obtenir una informació base sobre el comportament de les canonades de coure en dissolucions concentrades, la reproductibilitat i l'efecte de 24 hores d'immersió.
- b) Sèrie llarga: d'un mes de durada, durant el qual s'ha canviat les dissolucions cada 48h per a mantenir condicions de treball reproduïbles. S'hi ha addicionat bombolleig d'aire per tal de saturar d'oxigen el medi i accelerar encara més el procés i s'han deixat els tubs semiplens durant les etapes de repòs entre mesures.

## 5.3. Tècniques electroquímiques

Les tècniques electroquímiques es basen en la relació  $I - E$  per determinar el comportament de la corrosió metàl·lica i/o estimar la resistència a la corrosió (veure capítol 4).

En aquest projecte s'ha emprat un potenciòstat multicanal PAR VMP2 amb un *booster* VMP2-5A acoblat, que permet realitzar fins a quatre assaigs simultàniament. S'utilitza una caixa de Faraday per tal d'aïllar el sistema d'estudi del soroll (elèctric) exterior (Figura 5.3).



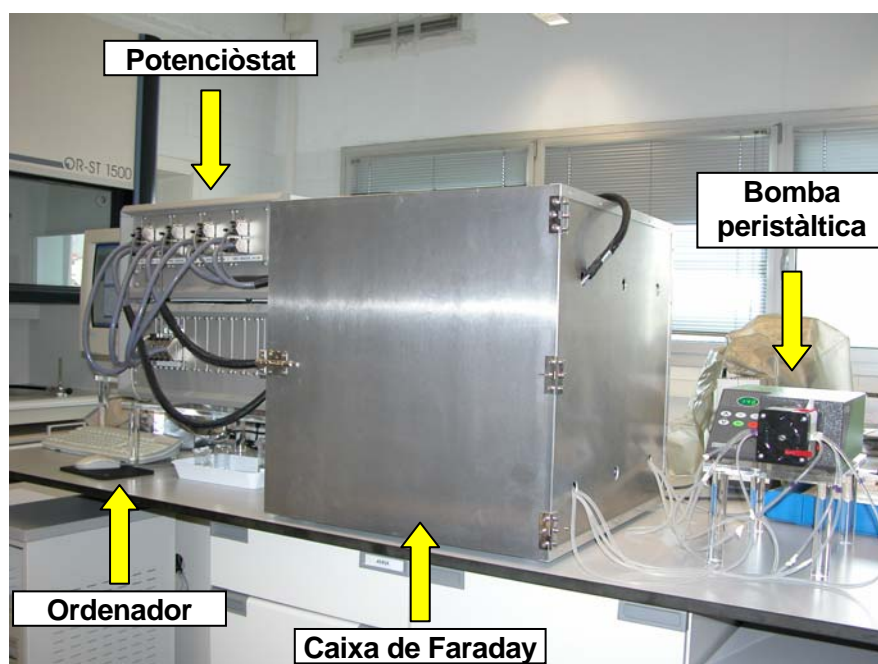


Figura 5.3. Potenciòstat multicanal PAR VMP2 i caixa de Faraday.

### 5.3.1. Mesura del potencial d'elèctrode a circuit obert ( $E_{OCP}$ )

Quan un elèctrode se submergeix en un electròlit, la doble capa elèctrica que es crea tarda un temps a ajustar-se a la nova configuració. Aquest temps dependrà del tipus de metall, de la composició de l'electròlit i de les condicions ambientals i s'utilitza la mesura del  $E_{OCP}$  per establir quan un elèctrode es troba en estat estacionari (en essència, és la mesura de l'evolució del potencial amb el temps). Es realitza abans de qualsevol altre assaig electroquímic i representa la manera més simple i, sobretot, no destructiva de procedir. Es considera que s'ha arribat a l'estat estacionari quan la variació del potencial del sistema és **menor que 10 mV per hora**. El  $E_{OCP}$  es mesura com a diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i el de referència quan no hi ha pas de corrent (Figura 4.2).

L'elèctrode de treball i objecte d'estudi en aquest cas és el tub de coure, l'elèctrode de referència emprat és el de **Ag/AgCl/KCl (1 M)**, amb un potencial de +0,22 mV. Tots els valors de potencial que es donen i/o es representen al llarg d'aquesta memòria estan referits a aquesta escala.



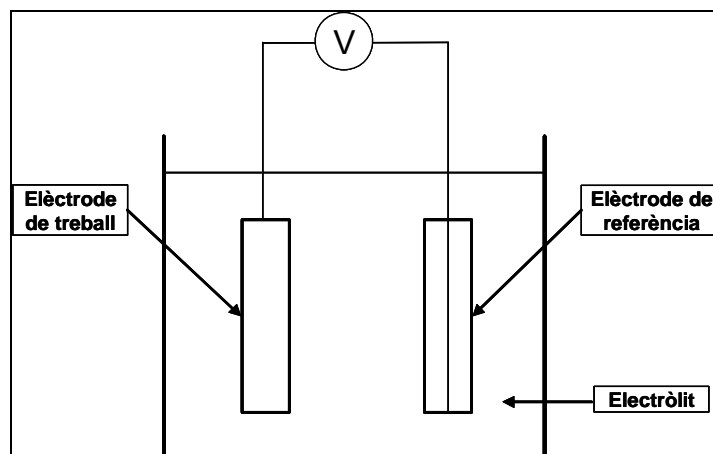


Figura 5.4. Esquema de la mesura experimental de diferències de potencial de l'elèctrode.

### 5.3.2. Polarització lineal de l'elèctrode (LP)

D'entre totes les tècniques DC, la polarització lineal de l'elèctrode és la que aplica el rang de potencials més petit (Figura 4.2), fins a  $\pm 20$  mV des del  $E_{OCP}$ , a una velocitat d'escombrat molt lenta, per la qual cosa es considera una tècnica no destructiva i es pot aplicar repetidament sobre el mateix elèctrode. S'enregistra la densitat de corrent en funció del potencial aplicat i s'obté una recta el pendent de la qual és la resistència a la polarització,  $R_p$ . En aquest projecte s'han realitzat escombrats de potencial de  $\pm 5$  mV des del  $E_{OCP}$  a una velocitat de **0,05 mV/s**.

A diferència de la mesura del  $E_{OCP}$ , on no hi ha pas de corrent, per a la polarització es requereix d'un contraelèctrode que tanqui el circuit elèctric (Figura 5.5). En aquest projecte s'ha emprat un **elèctrode auxiliar de Pt** amb una superfície suficientment gran com per no limitar el pas de corrent elèctric cap o des de l'elèctrode de treball.



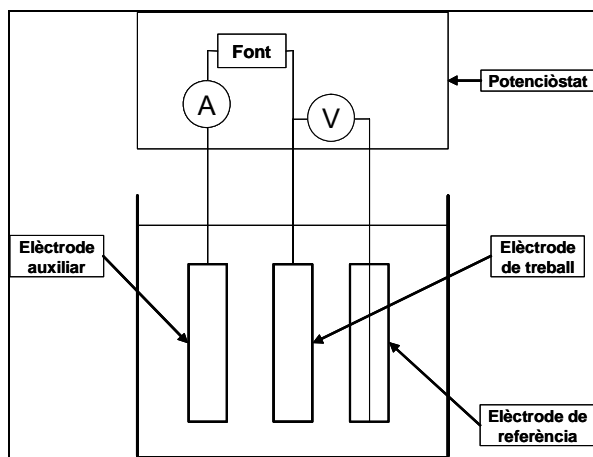


Figura 5.5. Esquema d'una cel·la de tres elèctrodes.

### 5.3.3. Escombrat potenciodinàmic (PDS)

L'escombrat potenciodinàmic (PDS, de l'anglès *PotentialDynamic Scanning*) amplia el potencial aplicat fins a + 1000 mV des del  $E_{OCP}$ . Inclou la zona de Tafel (Figura 4.2) a partir de la qual es pot determinar la intensitat de corrosió a partir dels paràmetres  $\beta_a$  i  $\beta_c$ , els pendents de Tafel de la branca anòdica i catòdica respectivament. Com que es generen intensitats de corrent elevades, el PDS altera l'elèctrode de treball i només es pot aplicar una vegada, normalment després d'haver fet altres mesures. És, per tant, una tècnica destructiva. A partir de la forma de la corba registrada es pot interpretar si hi ha corrosió per picadura o generalitzada, si hi ha passivació de la superfície...

Entre d'altres paràmetres, s'obté també el potencial corresponent a intensitat zero, anàleg al  $E_{OCP}$  però que el diferenciem anomenant-lo potencial de corrosió,  $E_{corr}$ .

La cel·la té la mateixa configuració de tres elèctrodes que en el cas anterior. S'han realitzat escombrats de potencial des de **- 80 mV fins a + 300 mV respecte el  $E_{OCP}$**  a una velocitat de **0,167 mV/s**.

### 5.3.4. La cel·la de treball

Independentment del medi emprat, que es detalla per cada cas a la corresponent secció, el muntatge experimental per tal fer les mesures electroquímiques és el mateix. Com que interessa analitzar l'interior dels tubs, s'ha dissenyat el muntatge que es mostra a la Figura 5.6. Cal també controlar l'àrea exposada a la mesura per poder comparar els resultats



obtinguts amb cada mostra, per la qual cosa s'han pres mostres de tub de 5 cm de llargada (superfície activa interior aproximada de  $34,5 \text{ cm}^2$ ). Els assaigs s'han realitzat per duplicat.

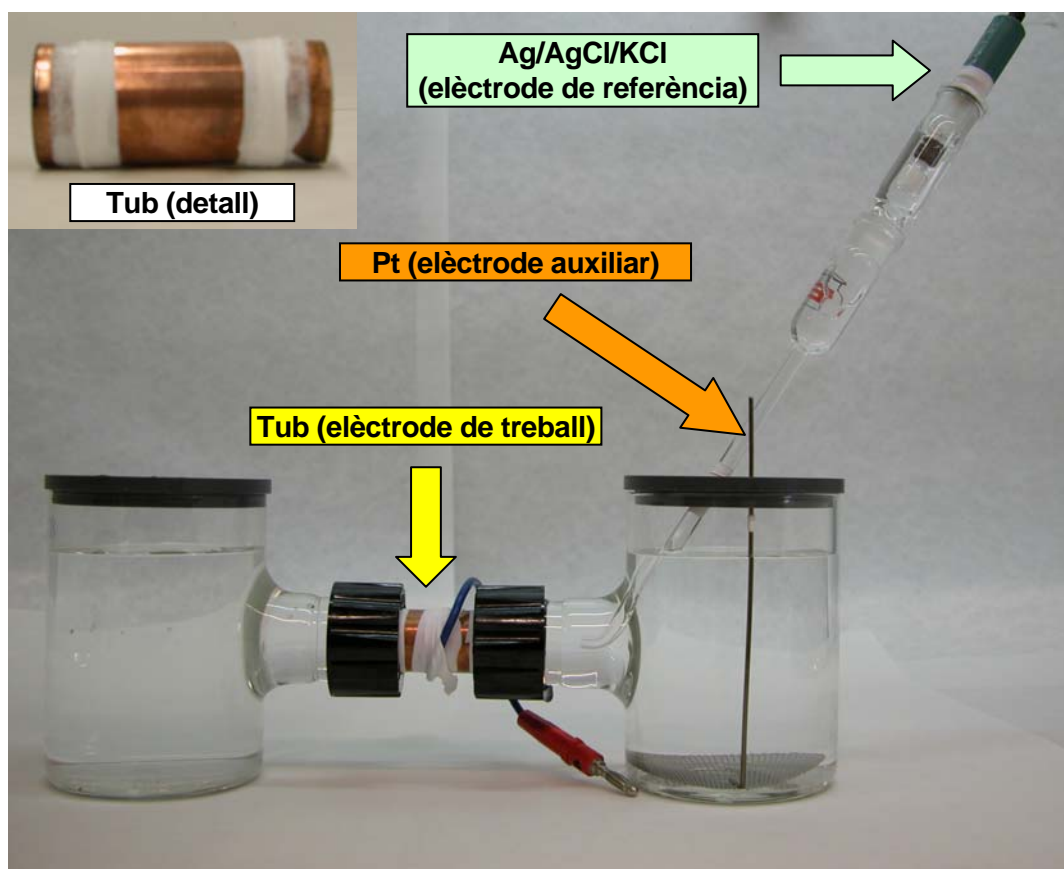


Figura 5.6. Muntatge experimental per a la realització de les mesures electroquímiques i detall de l'interior de la caixa de Faraday amb les quatre cel·les de treball.



Per tal de mantenir una mínima recirculació del medi i evitar que s'estanqui als compartiments i a dins el tub, s'utilitza una bomba peristàltica Watson Marlow 505S.

## 5.4. Tècniques d'anàlisi i caracterització

A continuació es descriuen les diferents tècniques d'anàlisi de superfícies i caracterització que s'han aplicat en aquest projecte. Són tècniques complementàries entre elles tot i que cadascuna dóna un tipus d'informació diferent.

### 5.4.1. Microscòpia òptica (OM)

Es disposa d'un microscopi òptic metal·logràfic PMG3 Olympus per a l'observació més immediata de les mostres. Aquestes s'han observat de manera directa o bé mitjançant la preparació de provetes. Per això segon ha calgut tallar, embotir en fred i polir les mostres.

### 5.4.2. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Quan ha calgut més detall que el que dóna el microscopi òptic, la morfologia superficial de les mostres s'ha observat mitjançant un microscopi electrònic de rastreig (SEM, de l'anglès *Scanning Electron Microscopy*), Hitachi H-2300. Les mostres s'han observat de manera directa o bé en forma de proveta. En aquest segon cas, ha calgut recobrir-les amb or per tal que fossin elèctricament conductores.

### 5.4.3. Espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X (EDS)

A partir dels raigs X emesos en resposta a la incidència d'un feix electrònic sobre la mostra, l'EDS (de l'anglès *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) analitza la composició elemental d'una mostra. S'utilitza un equip SEM Leica Cambridge Stereoscan S-360 que incorpora un analitzador de raigs X.

### 5.4.4. Espectroscòpia electrònica per a l'anàlisi química (ESCA)

Aquesta tècnica s'utilitza per a l'anàlisi elemental, semiquantitativa i d'estat químic de les superfícies de mostres sòlides. Permet diferenciar entre diferents estats oxidació d'un element, per exemple, entre el Cu(0), el Cu(I) i el Cu(II). Pot aplicar-se sobre qualsevol tipus de mostra independentment de la seva naturalesa elèctrica. S'ha utilitzat un equip PHI ESCA-5500.



L'espectre teòric ESCA del coure metàl·lic és el que es mostra a la Figura 5.7.a, amb dos pics amb energies d'enllaç al voltant de 932 eV i 952 eV. Encara que es pot treure la mateixa informació dels dos pics, el de 932 eV sol estar més ben definit i és el que se sol emprar per a analitzar l'estat superficial del coure.

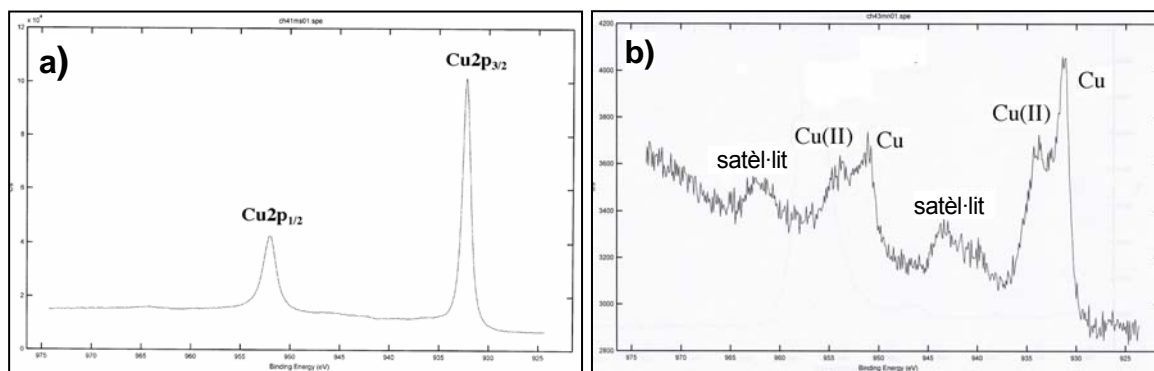


Figura 5.7. Espectres teòrics ESCA de: a) coure metàl·lic i b) coure oxidat.

Pel cas del coure oxidat (Figura 5.7.b), els pics del Cu(II) apareixen a energies d'enllaç més elevades (al voltant de 934 i 955 eV) així com també uns satèl·lits clarament diferenciats. Pel que fa al Cu(I), el seu pic mai no apareix diferenciats perquè la seva energia d'enllaç és molt propera a la del coure metàl·lic, cosa que provoca un solapament. Per tant, si es vol quantificar l'estat d'oxidació de mostres de coure cal recórrer a una deconvolució dels pics: es defineixen primer les característiques del coure metàl·lic i s'obtenen les del Cu(I) per diferència. Per això, en aquest projecte, prèviament a l'estudi de les mostres, s'ha realitzat un espectre a una mostra de coure sense tractar (un blanc, mostra B) després d'un procés de decapat.

#### 5.4.5. Difracció de raigs X (XRD)

Quan els raigs X incideixen sobre una mostra, aquests difracten en funció de l'estructura cristal·lina i identifiquen els diferents compostos i/o fases d'un mateix compost que hi hagi a la mostra. S'ha utilitzat un difractòmetre Siemens D-500, emprant la  $K_{\alpha}$  del Cu.







## 6. Resultats i discussió

### 6.1. Planta pilot

Aquest primer assaig s'ha plantejat com un test per tal de veure el funcionament de totes les etapes, i analitzar possibles modificacions a introduir per millorar la planta pilot i el protocol de treball. Per aquest primer assaig, s'ha fixat una durada de cinc setmanes en servei, de manera que cada setmana s'ha tret un tub de cada tipus per realitzar el seu anàlisi així com una mostra de l'aigua per tal d'analitzar-ne la seva composició.

A continuació es mostren els resultats d'aquesta etapa, agrupats segons si fan referència a les dades del funcionament de la planta, a les variacions de composició de l'aigua, als assaigs de corrosió o a la caracterització superficial del coure.

#### 6.1.1. Funcionament de la planta pilot

A les següents taules es presenten les dades acumulatives de temps de circulació, cabal promig mesurat (cada cop que se substitueix un nou segment de tub) i litres d'aigua circulats per cadascun dels ramals.

	Mostra 1	Mostra 2	Mostra 3	Mostra 4	Mostra 5
A	4	3	5	5	10
B	3	4	5	4	11
C	3	3	5	5	9,5
Circulació parcial / total (minuts)	405	395 / 800	600 / 1400	565 / 1965	1215 / 2785*

Taula 6.1. Número de cicles efectuats per la planta pilot i temps de circulació parcial i total.

\*La mostra 5 es va introduir a la posició de la mostra 1.



Volum (L)	N		O		S		I	
	Període	Acumulat	Període	Acumulat	Període	Acumulat	Període	Acumulat
Mostra 1	1417.5	1417.5	1417.5	1417.5	1417.5	1417.5	1417.5	1417.5
Mostra 2	1395.0	2812.5	1374.6	2792.1	1401.7	2819.2	1409.1	2826.6
Mostra 3	2174.0	4986.6	2155.5	4947.6	2169.4	4988.6	2157.1	4983.7
Mostra 4	2038.8	7025.3	2012.8	6960.4	2016.7	7005.2	2016.2	6999.8
Mostra 5	4464.0	11489.3	4409.9	11370.3	4422.9	11428.2	4426.1	11426.0

Taula 6.2. Litres d'aigua circulats durant el període de servei de cada mostra i acumulats.

Cabal (L/min)	N	O	S	I
Mostra 1	3,50	3,50	3,50	3,50
Mostra 2	3,53	3,48	3,55	3,57
Mostra 3	3,62	3,59	3,62	3,60
Mostra 4	3,61	3,56	3,57	3,57
Mostra 5	3,67	3,63	3,64	3,64

Taula 6.3. Cabal promig mesurat per cada branca fins al moment d'extreure cada mostra.

### 6.1.2. Composició de l'aigua

La conductivitat i pH de l'aigua s'han mantingut pràcticament constants durant tot el servei (Figura 6.1).

L'anàlisi química de l'aigua emprada durant l'assaig indica una composició molt uniforme, tant pel que fa a cations (Taula 6.4) com anions (Taula 6.5), i la manca de Cu dissolt dins dels límits de detecció de l'assaig semiquantitatiu emprat.

L'anàlisi microbiològica (Taula 6.6) posa de manifest la ràpida formació de bacteris de tot tipus amb només tres setmanes d'assaig – amb especial evolució de diferents colònies de bacteris amb capacitat de generar corrosió microbiana (MIC). Atès aquest augment, es va decidir suspendre la realització de l'anàlisi microbiològica després de la tercera extracció.



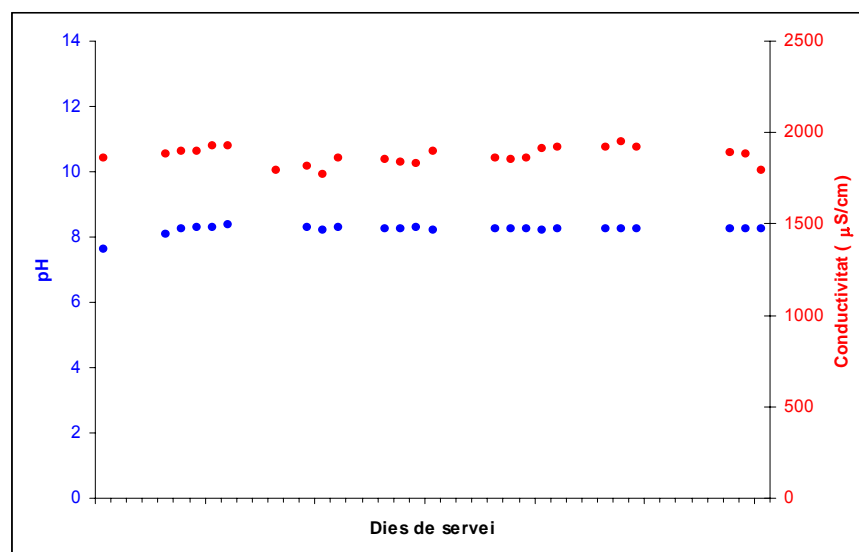


Figura 6.1. Variació del pH i la conductivitat de l'aigua de la planta pilot.

Composició (ppm)	Ca	Mg	K	Na	S	Si	Cu	Sr	Zn	Fe
Teòrica	107.8	57.5		135						
Dia 1	139	71.7	30.2	174	122	2.82	0.142	1.70	0.502	0.229
Dia 8	132	73.5	28.9	177	114	2.63	0.088	1.71	0.158	0.229
Dia 15	121	73.3	28.1	173	106	2.49	<0.05	1.63	0.115	0.128
Dia 21	115	78.9	30.5	191	98.6	2.51	<0.05	1.71	0.137	0.108
Dia 28	104	70.0	28.1	176	107	2.08	<0.05	1.49	0.203	<0.05

Taula 6.4. Composició en ppm dels cations de l'aigua de la planta pilot determinada per ICP.

Composició (ppm)	Nitrat	Sulfat	Clorur	Bicarbonat
Teòrica	50	250	250	
Anàlisi	49	320	383	211.2

Taula 6.5. Composició en ppm dels anions de l'aigua de la planta pilot determinada per cromatografia iònica (IC).



UFC/mL	22°C	37°C	CP	EC	C	Altres
Dia 1	8000	5000	0	0	0	>1000
Dia 8	3000	1000	0	0	0	>10000
Dia 15	10000	10000	0	0	0	>10000

UFC	Unitats Formadores de Colònia
22°C	Recompte de bacteris aeròbics mesòfils a 37°C
37°C	Recompte de bacteris aeròbics mesòfils a 22°C
CP	Clostridium perfringens (incloses espores)
EC	Escherichia coli
C	Coliformes
Altres	Bacteris capaços d'alterar les conduccions

Taula 6.6. Resultats de l'anàlisi microbiològica de l'aigua de la planta pilot.

### 6.1.3. Assaigs de corrosió

	$E_{OCP}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )*
<b>NORMAL, N</b>							
N 1	-58	1365	-64.5	95	-157.5	11	18.5
N 2	-51.5	1679.5	-62.5	75	-82.5	6	10.25
N 3	-42	2166	-56.5	82.5	-91.5	4.95	8.8
N 4	-39	2248.5	-57	71.5	-101.5	6	8.1
N 5	-45.5	2163.5	-67.5	82.5	-103	6.75	9.2
<b>OXIDAT, S</b>							
O 1	-49	1265	-53	93	-136.5	11.75	19
O 2	-32.5	1724.5	-34	77	-93	7.75	10.65
O 3	-32.5	2644	-31.5	87.5	-99.5	6.15	7.85
O 4	-7	2999.5	-17.5	85	-94	5.5	6.45
O 5	-17.5	4948.5	-20.5	80	-95	3.6	3.95
<b>SANCO, S</b>							
S 1	-72	1325	-81	91.5	-149.5	10.5	18.5
S 2	-39.5	2904.5	-56.5	71	-87.5	5.1	6.35
S 3	-49.5	6295	-48.5	92	-99.5	3.1	3.3
S 4	-50.5	7308.5	-51.5	84	-104	2.85	2.95
S 5	-54.5	6540.5	-55.5	95.5	-102	2.95	3.4
<b>INDUSTRIAL, I</b>							
I 1	-48.5	2630	-60	83.5	-179.5	5.25	9.25
I 2	-42.5	2716.5	-53.5	66.5	-106.5	3.75	6.5
I 3	-33	2923	-35.5	63	-124.5	4.05	6.15
I 4	-36.5	2739.5	-49	63.5	-107	3.75	6.25
I 5	-48.5	3298	-66.5	86.5	-114.5	5.65	7.1

Taula 6.7. Dades obtingudes mitjançant les diferents tècniques electroquímiques descrites.

Mostres ordenades segons la seva ubicació a la planta pilot (de dalt a baix). 1, 2, 3, 4 i 5: número de mostra. Resultats promitjats de dos assaigs. Valors en blau: intensitats de corrosió calculades mitjançant Stern-Geary.



La resposta obtinguda als assaigs de corrosió indica, de forma general, una millora del comportament amb el temps de funcionament lligada a la passivació de la superfície interna del tub (Taula 5.1). Aquest comportament és molt marcat en els tubs S i O (la  $I_{\text{corr}}$  cau de 19 a  $\sim 3,5 \mu\text{A}$  en tres setmanes), menys dràstic en el tub N, i poc marcat en el tub I. Els  $E_{\text{OCP}}$  fluctuen lleugerament amb el temps d'exposició en planta (màxima diferència en els tubs O), però per fer una anàlisi més acurada s'hauria d'homogeneïtzar el medi de treball tant a la planta com durant els assaigs de corrosió.

La posició del tub dins la branca corresponent (diferència entre mostres d'un mateix tipus de coure) no sembla influir en el comportament.

#### 6.1.4. Caracterització superficial del coure

Amb l'estudi morfològic i l'anàlisi de la superfície de les diferents provetes al llarg de l'assaig es pretén analitzar el comportament dels diferents tractaments a què han estat sotmesos els tubs de coure. Com era preveure, l'ús combinat de la inspecció visual amb la SEM, la EDS i la ESCA, dona prou informació en les condicions analitzades.

Com es pot veure a la Figura 6.2, l'atac sofert pels tubs no ha estat homogeni. Des de la primera setmana d'assaig, apareixen taques i d'altres defectes que es troben distribuïts de manera diferent segons el tipus de coure i de mostra. S'observa que als tubs N, S i O es formen taques mentre que el tub I pateix una corrosió més generalitzada. Es interessant destacar que les mostres 1 dels tubs S i N són les que presenten una superfície més tacada.

A les provetes de les mostres 4 i 5, i amb menys claredat a la resta, s'observa una banda longitudinal, prou ampla i sense defectes, en la direcció del flux i molt a prop de "la línia horitzontal" del tub, probablement relacionada amb la geometria de la hidrodinàmica de la planta i/o la zona en contacte amb l'aigua quan el circuit està en repòs.

Les micrografies SEM de les mostres 1 i 3 a les zones atacades (amb taques) i el fons, mostren la presència de cristalls cúbics d'òxid de coure (I), i d'altres més grans (superiors a  $10 \mu\text{m}$ ) i amb diferents geometries que han estat identificats com a carbonat de calci.

Del conjunt de partícules petites detectades per EDS sobre la superfície de les diferents provetes, la major part corresponen a òxid de coure (I) (88,8 % Cu – 11,2% de O en pes) i de clorur de coure (I) (64,1% Cu i 35,9% Cl en pes).



---

---

**MOSTRA 1**

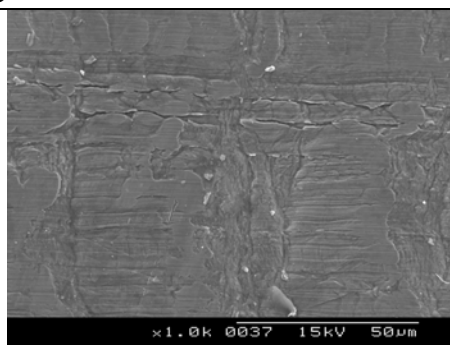
---

---

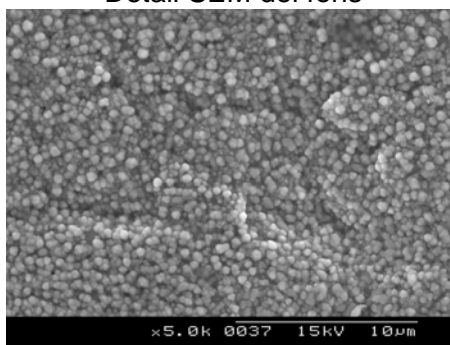
---

**Sanco, S**

---



Detall SEM del fons

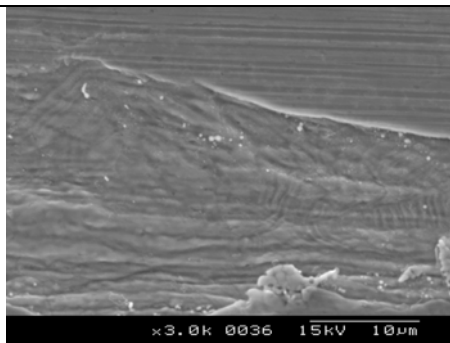


Detall SEM d'una taca

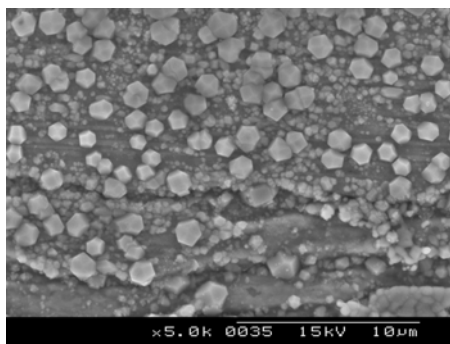
---

**Normal, N**

---

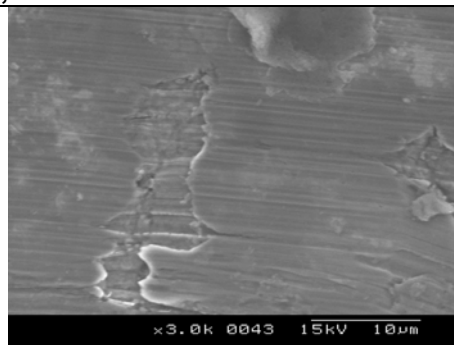
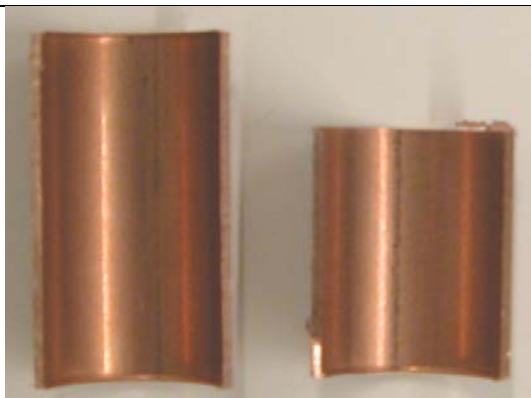


Detall SEM del fons

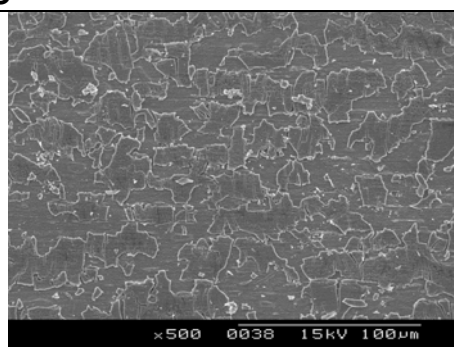
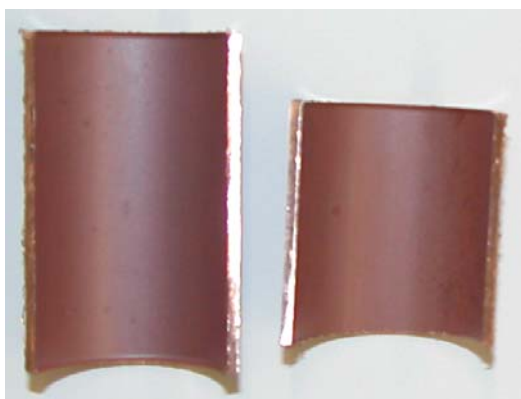


Detall SEM d'una taca

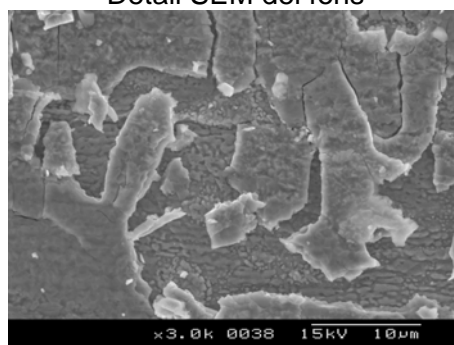


**Industrial, I**

Detall SEM del fons, no hi ha taques

**Oxidat, O**

Detall SEM del fons



Ampliació de l'anterior





---

---

**MOSTRA 2**

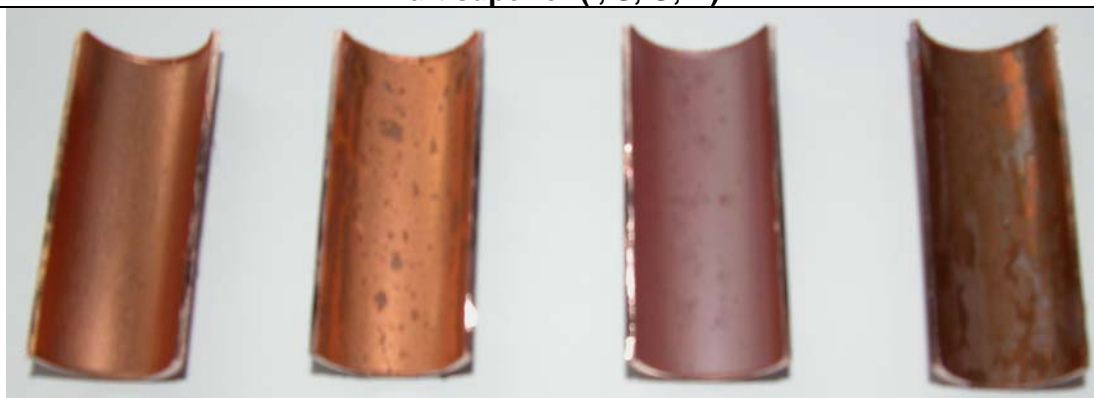
---

---

---

**Part superior (I, S, O, N)**

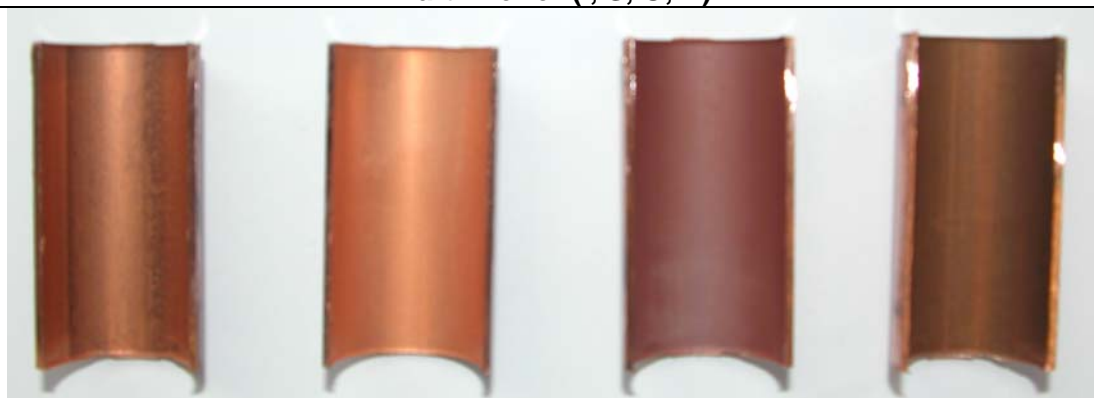
---



---

**Part inferior (I, S, O, N)**

---



---

---

**MOSTRA 3**

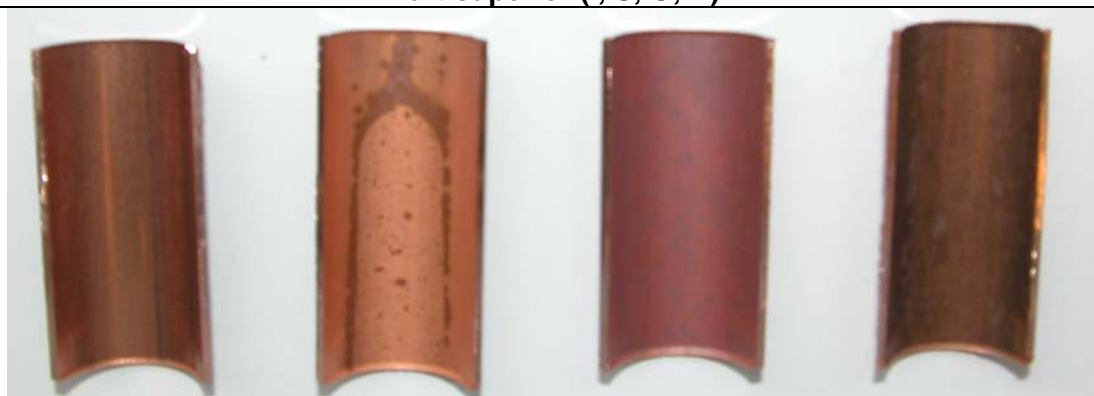
---

---

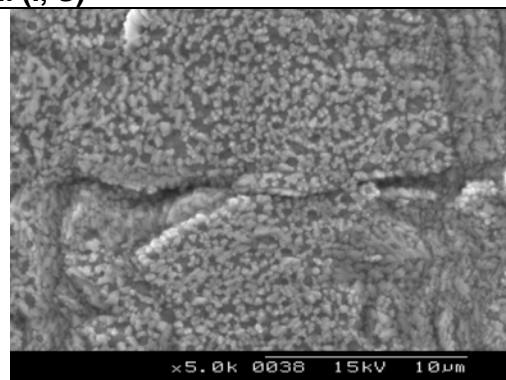
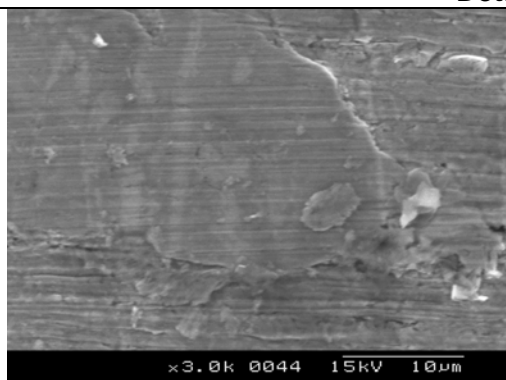
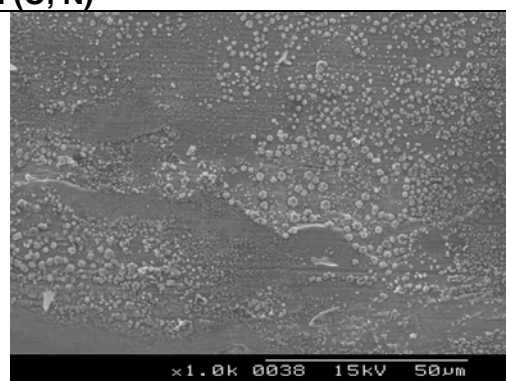
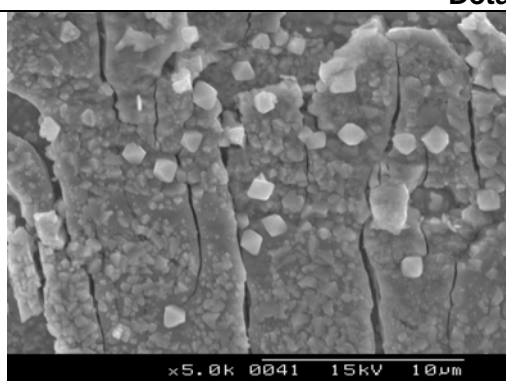
---

**Part superior (I, S, O, N)**

---





**Detall SEM (I, S)****Detall SEM (O, N)****Part inferior (I, S, O, N)**

---

---

**MOSTRA 4**

---

---

**Industrial, I****Sanco, S****Oxidat, O****Normal, N**

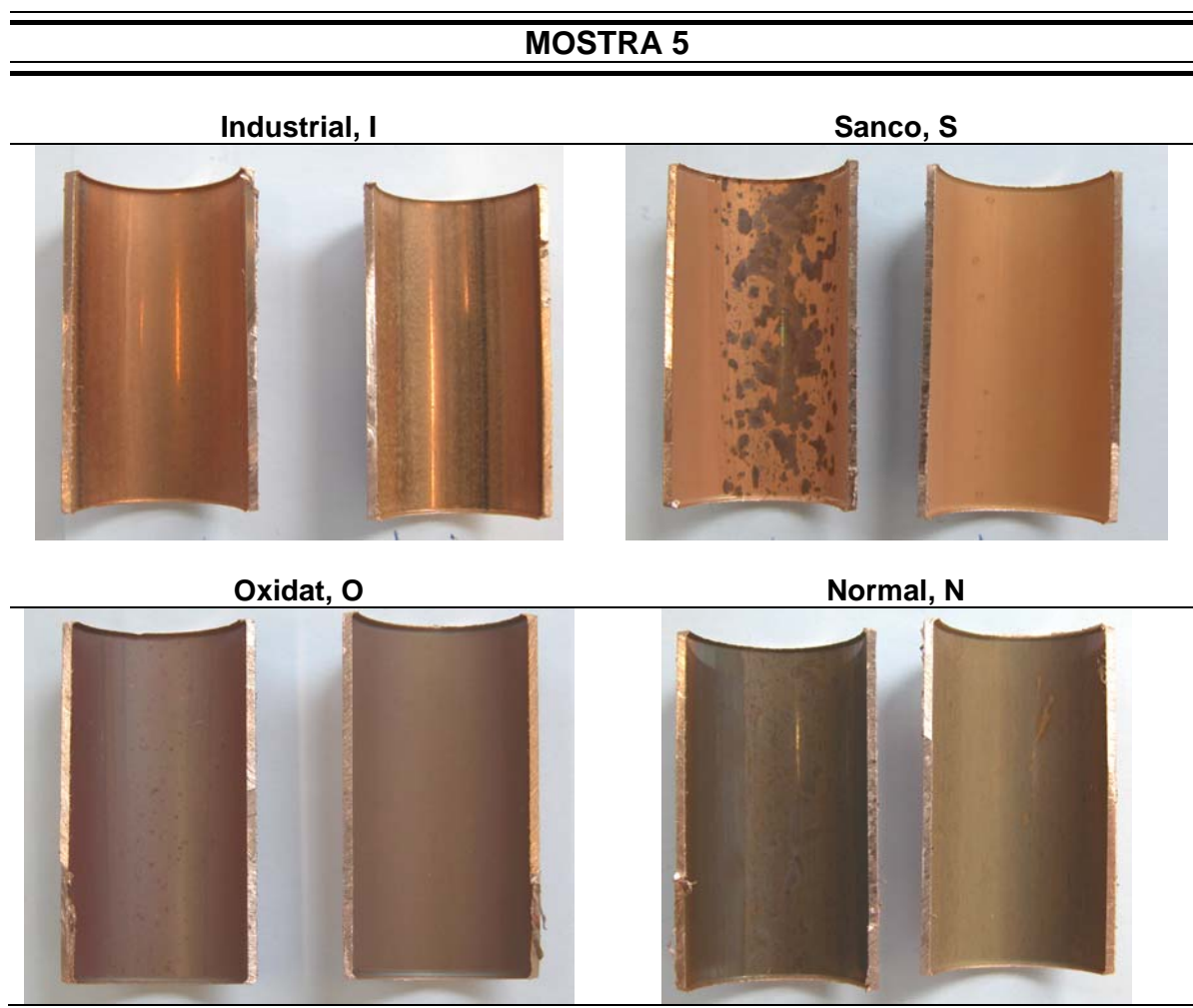


Figura 6.2. Aspecte interior dels tubs: imatges i micrografies SEM de detalls. A l'esquerra es mostra l'estat de la part superior del tub i a la dreta de la part inferior.

Mitjançant la ESCA s'han obtingut diferents espectres dels quatre tipus de coure estudiats i del blanc. La Figura 6.3 mostra l'espectre general obtingut per a la mostra S. L'espectre és molt semblant per a totes les mostres, amb una lleugera diferència en la composició superficial. En totes les mostres s'ha detectat carboni, oxigen, nitrogen (petites quantitats) i silici, a més del coure. La Taula 6.8 recull el % Si detectat a les diferents mostres.

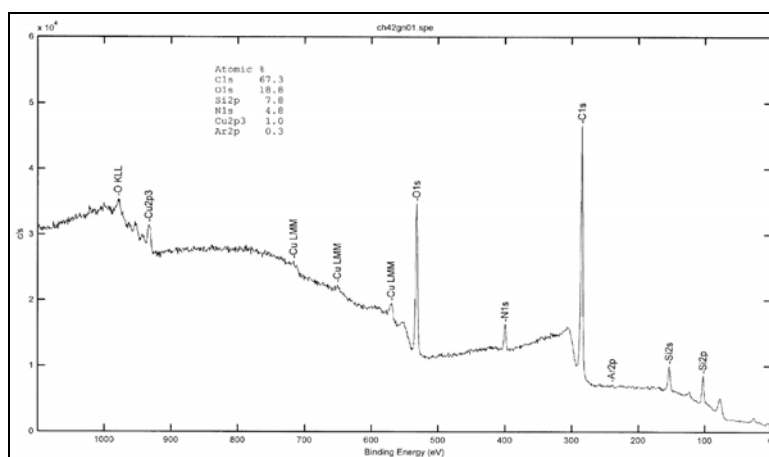


Figura 6.3. Espectre general ESCA de la mostra S.

	% Si
Blanc	1,8
S	7,8
O	2,5
I	14,0
N	1,9

Taula 6.8. Percentatge atòmic del silici detectat per ESCA a les diferents mostres de coure.

En el cas de les mostres B, N i O es pot considerar que el silici prové de la contaminació, però en les mostres S i I el percentatge és molt elevat, cosa que indica que aquestes mostres porten algun tipus de recobriment que conté silici.



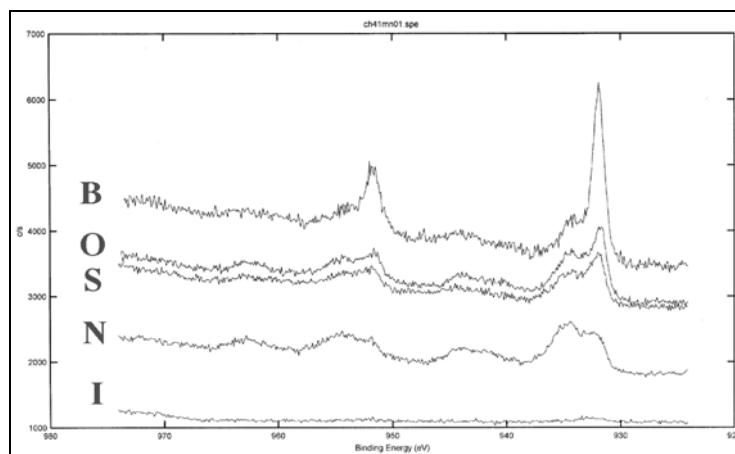


Figura 6.4. Espectre ESCA de l'element Cu obtingut per cada mostra.

La Figura 6.4 mostra l'espectre de l'element coure que s'ha obtingut per a cada mostra. A la mostra I pràcticament no es veu aquest element, fet que està d'acord amb la presència d'una capa superficial amb silici tal com s'ha deduït abans. Pel que fa a les altres mostres, comparant l'espectre amb els teòrics (Figura 5.7), es pot concloure que la superfície està oxidada en tots els casos, fins i tot el blanc, cosa que indica la dificultat d'obtenir una mostra de coure completament metàl·lica. La Taula 6.9 recull les dades de composició calculades a partir de la deconvolució dels pics per a les mostres S, O i N.

	Cu(0) / %	Cu(I) / %	Cu(II) / %
Blanc	74	-	26
Normal	18	28	54
Oxidat	43	22	35
Sanco	34	23	44

Taula 6.9. Percentatge atòmic de coure en els seus diferents estats d'oxidació detectat per ESCA.

Després d'haver fet altres espectres, s'observa que la tendència en tots els casos és la mateixa: disminueix el Cu(0) i augmenten els oxidats, particularment el Cu(II). Encara que el resultat sembla coherent, no es gens clar que les dades siguin raonables si es té en compte que la superfície de la mostra O està clarament recoberta de Cu(I) i aquest no dóna més senyal que en les altres.



## 6.2. Assaigs accelerats

### 6.2.1. Sèrie curta

Aquesta sèrie curta, de dos dies de durada, s'ha proposat per obtenir una primera aproximació al comportament de les canonades de coure en dissolucions concentrades i de l'efecte de 24 hores de completa immersió en la dissolució.

A la Figura 6.5 es mostren imatges de l'interior dels tubs analitzats obtingudes un cop finalitzat l'assaig electroquímic, això es, després de fer el PDS, relacionades amb les micrografies SEM corresponents. Segons el medi, la resposta electroquímica del tub és evidentment diferent (Taula 6.10) però la superfície interior dels tubs després de l'assaig és homogènia atès que tota ella ha estat en contacte amb aigua durant tota la durada de l'assaig.

5% en pes	$E_{OCP}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )*
<b>Primer dia</b>							
NaCl	-237	215					
NaHCO <sub>3</sub>	-122	106					
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-52	510					
NaNO <sub>3</sub>	-19	471					
<b>Segon dia (+24h)</b>							
NaCl	-239	239	-243	71	-111	65	79
NaHCO <sub>3</sub>	-114	94	-121	85	-164	196	258
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-22	395	1	23	-212	31	23
NaNO <sub>3</sub>	-2	398	12	30	-262	31	29

Taula 6.10. Dades obtingudes mitjançant les diferents tècniques electroquímiques descrites per a la sèrie curta d'experiments dels assaigs accelerats. Valors en blau: intensitats de corrosió calculades mitjançant Stern-Geary.





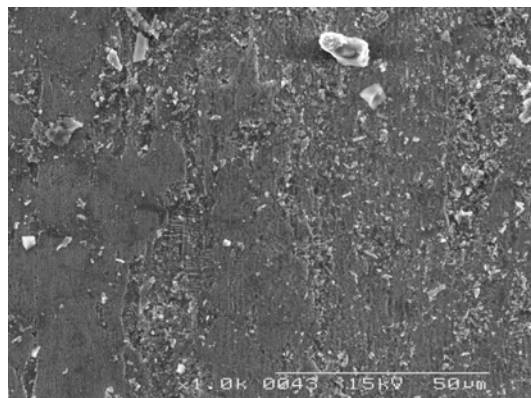
---

---

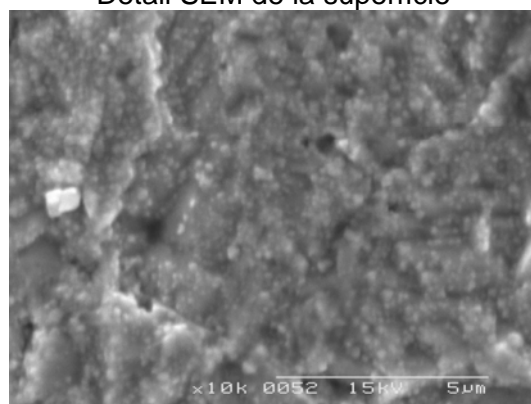
**NaHCO<sub>3</sub>**

---

---



Detall SEM de la superfície



Ampliació de l'anterior

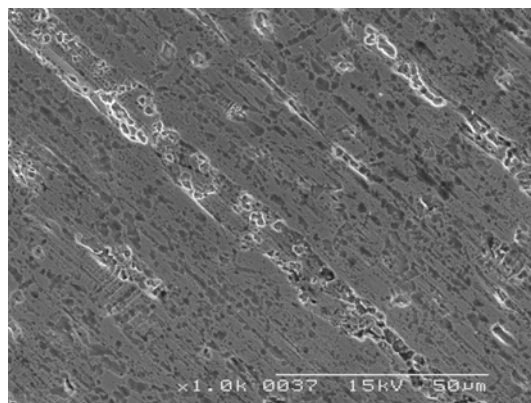
---

---

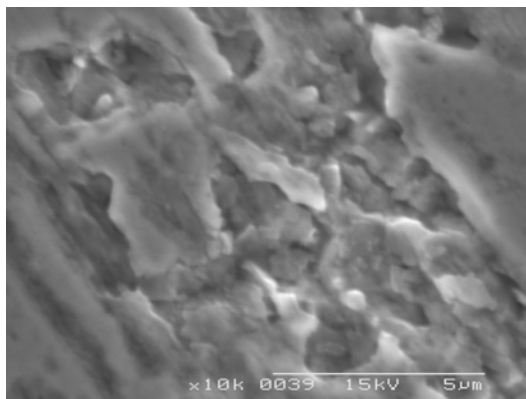
**NaCl**

---

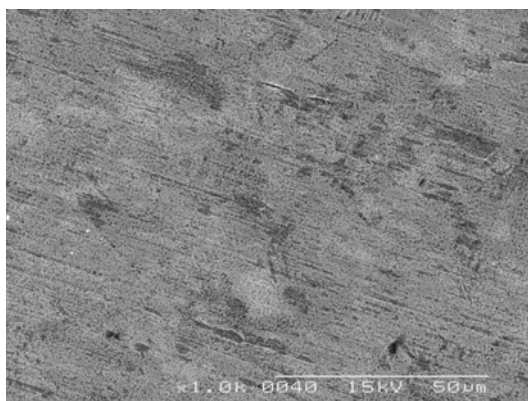
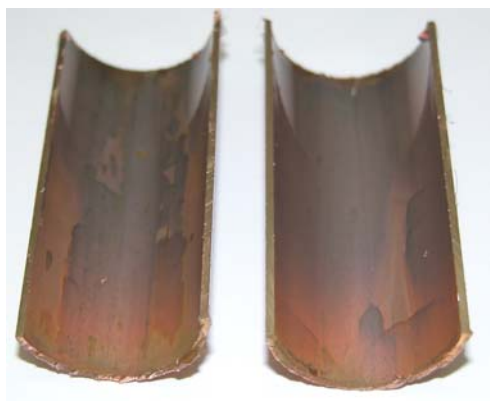
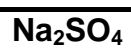
---



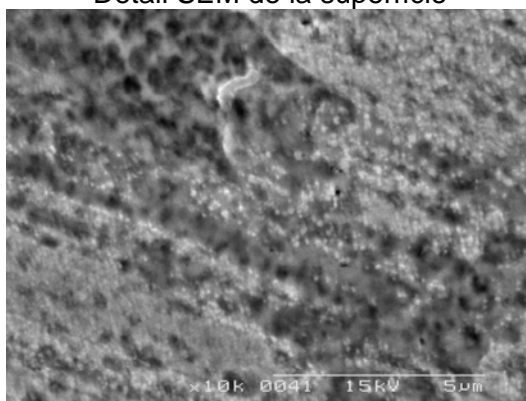
Detall SEM de la superfície



Ampliació de l'anterior



Detall SEM de la superfície



Ampliació de l'anterior





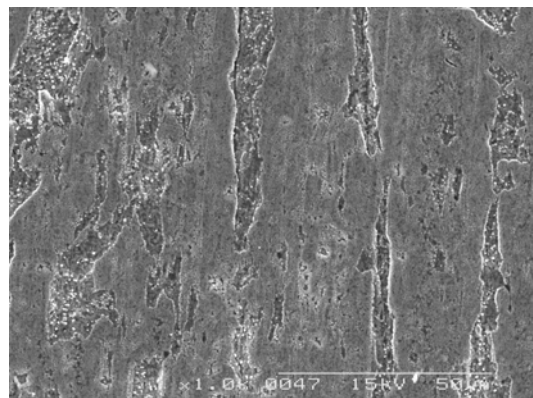
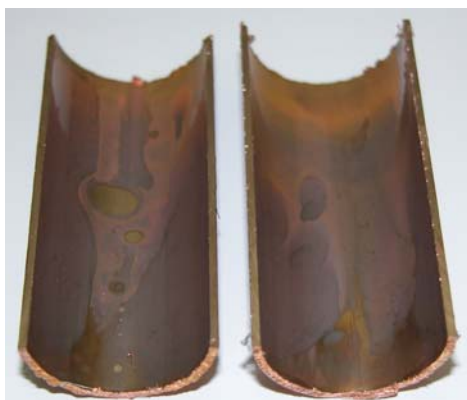
---

---

**NaNO<sub>3</sub>**

---

---



Detall SEM de la superfície



Ampliació de l'anterior

---

---

Figura 6.5. Interior dels tubs sotmesos a un assaig accelerat de corrosió en diferents medis.

A cada imatge, fragment de la dreta: part superior, fragment de l'esquerra: part inferior.

Tot i que l'aspecte de les mostres i la morfologia de la superfície és força diferent depenent de la dissolució de treball, els difractograms de raigs X corresponents (Figura 6.6) no indiquen diferències estructurals substancials més que la presència de l'òxid de coure (I) en totes les mostres. Com que la intensitat del senyal està relacionada amb la quantitat present d'una substància, el fet que no hi hagi evidència d'altres compostos al difractograma indica que no n'hi ha prou quantitat. Això ha motivat la realització d'una sèrie més llarga, per tal d'obtenir més quantitat dels nous compostos i així poder caracteritzar-los millor.

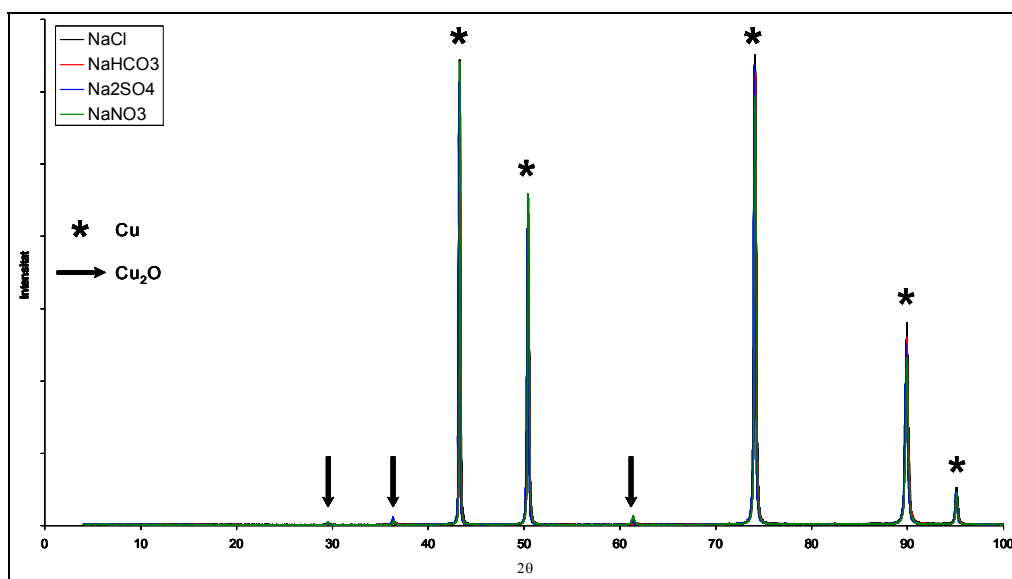


Figura 6.6. Difractograms XRD de les quatre mostres de la Figura 6.5

### 6.2.2. Sèrie llarga

En aquesta sèrie, d'un mes de durada, les dissolucions s'han canviat cada 48h per a mantenir condicions de treball reproduïbles. Tot i així, s'ha monitoritzat el pH i la conductivitat iònica i s'ha comprovat que romanen constants durant tot l'assaig. Per tant, els canvis d'aigua no tindran cap efecte sobre la resposta obtinguda. A més, per tal d'accelerar el procés, s'ha bombollejat aire durant l'enregistrament del  $E_{OCP}$ , la LP i el PDS.

A la Figura 6.7 es mostren les imatges de l'interior dels tubs analitzats just abans d'enregistrar la corba potenciodinàmica final i relacionades amb les micrografies SEM corresponents. Així es disposa d'informació exacta sobre l'estat de la superfície després de tot el temps d'immersió en les dissolucions concentrades, sense contemplar l'efecte que el PDS pot tenir sobre la mateixa superfície. S'observa clarament la diferència entre les dues



seccions del tub: la que ha quedat plena d'aigua durant les etapes de repòs i la que no. A més, les imatges SEM posen de manifest un estat superficial molt diferent segons el tipus d'anió emprat. De tota manera, les superfícies es caracteritzen per ser homogènies, sense indicis de l'aparició de picadures.

Els gràfics de la Figura 6.8 permeten visualitzar l'efecte de l'envelliment sobre els paràmetres  $E_{OCP}$  i  $R_p$  i el valor relatiu obtingut amb els diferents anions. Els resultats electroquímics marquen una gradació del potencial de corrosió  $SO_4^{2-} \approx NO_3^- > HCO_3^- > Cl^-$  (sulfat més positiu), mentre que la resistència de polarització varia segons  $NO_3^- \approx SO_4^{2-} \approx Cl^- > HCO_3^-$ . Com aproximació a la velocitat de corrosió del coure en cadascun d'aquests medis, es pot agafar la relació inversa a la de la resistència a la polarització. Així, el coure presenta la major velocitat de corrosió en un medi de bicarbonats. L'aspecte i morfologia de la superfície de les diferents mostres i la forma de les corbes potenciodinàmiques indiquen que estem davant d'una corrosió homogènia del tub.

Tal i com s'ha previst a l'assaig curt, el fet que els tubs hagin estat en contacte amb les dissolucions durant un temps llargs, ha provocat la formació de prou producte com perquè pugui ser identificat per XRD. La Taula 6.11 resumeix el tipus d'estructures que s'han identificat per cada secció de mostra. Com era d'esperar pel fet d'haver estat en contacte amb aigua tant de temps, totes les mostres s'han oxidat i s'identifica la cuprita, òxid de coure (I), tot i que no es detecta la tenorita, òxid de coure (II). L'estructura cristal·lina de la cuprita és cúbica i es relaciona aquest òxid amb les estructures cúbiques observades per SEM, presents en totes les mostres amb diferents mides. La tenorita és monoclínic.

En relació amb la part superior de les diferents mostres, destaca l'aparició de la malaquita, compost de fórmula  $Cu_2CO_3(OH)_2$ , a la mostra que ha estat en contacte amb el medi de clorurs. Es dedueix que la presència d'aquest tipus d'anions al medi afavoreixen l'acció del  $CO_2$  (provinent del bombolleig d'aire) sobre la superfície. Es relaciona aquest compost amb les estructures "dent de lleó" observades per SEM.



---

---

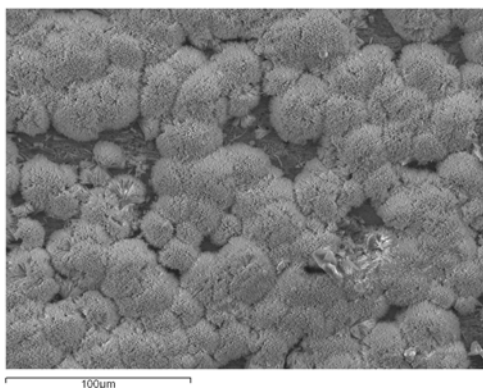
**NaHCO<sub>3</sub>**

---

---



Detall SEM de la superfície



Detall SEM del precipitat

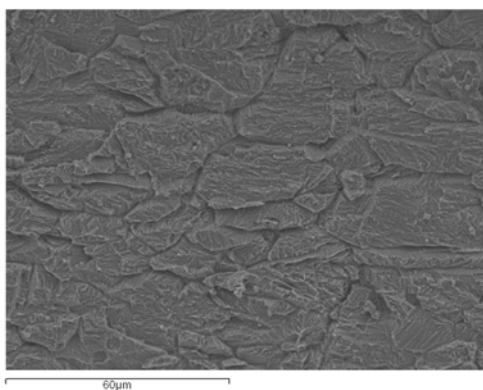
---

---

**NaCl**

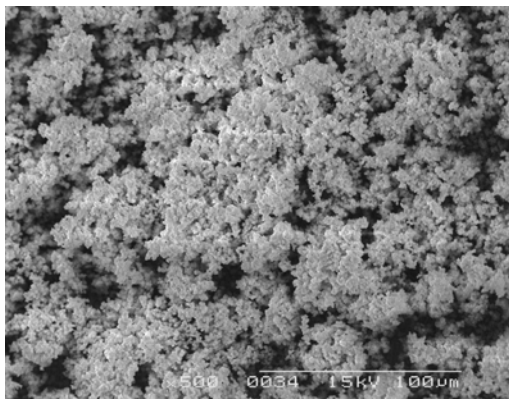
---

---

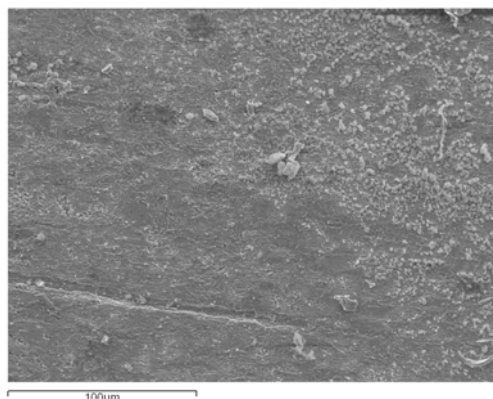


Detall SEM de la superfície de coure

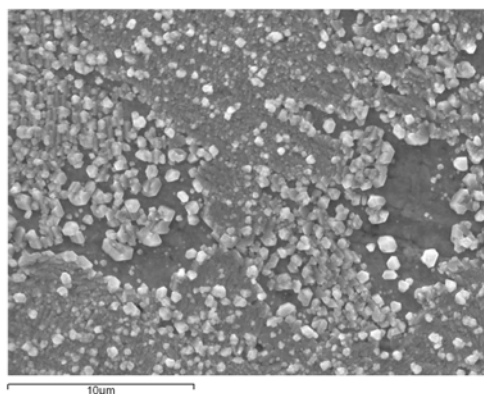




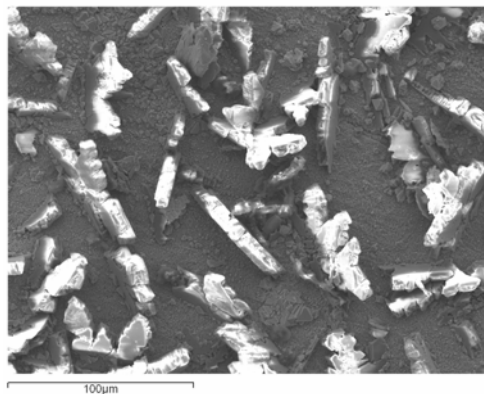
Detall SEM del precipitat



Detall SEM de la superfície de core



Detall SEM de la superfície



Detall SEM de la superfície



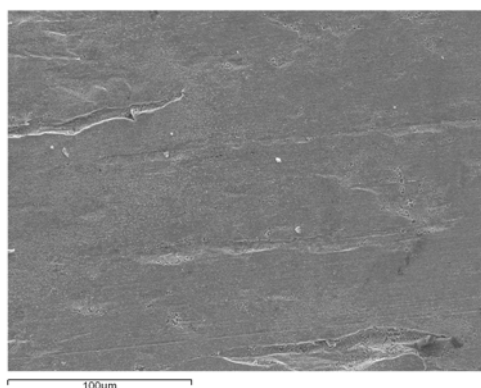
---

---

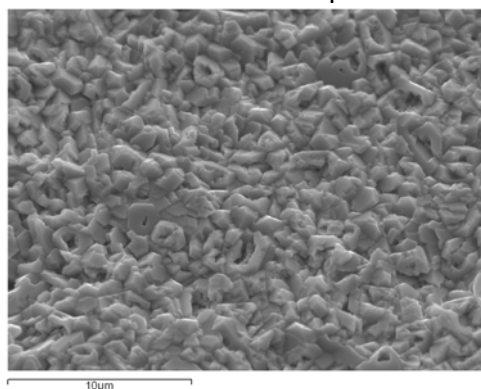
**NaNO<sub>3</sub>**

---

---



Detall SEM de la superfície



Ampliació de l'anterior

---

Figura 6.7. Imatges de l'interior dels tubs sotmesos a un assaig accelerat de corrosió en diferents medis de llarga durada. A cada imatge, fragment de la dreta: part superior, fragment de l'esquerra: part inferior.

---



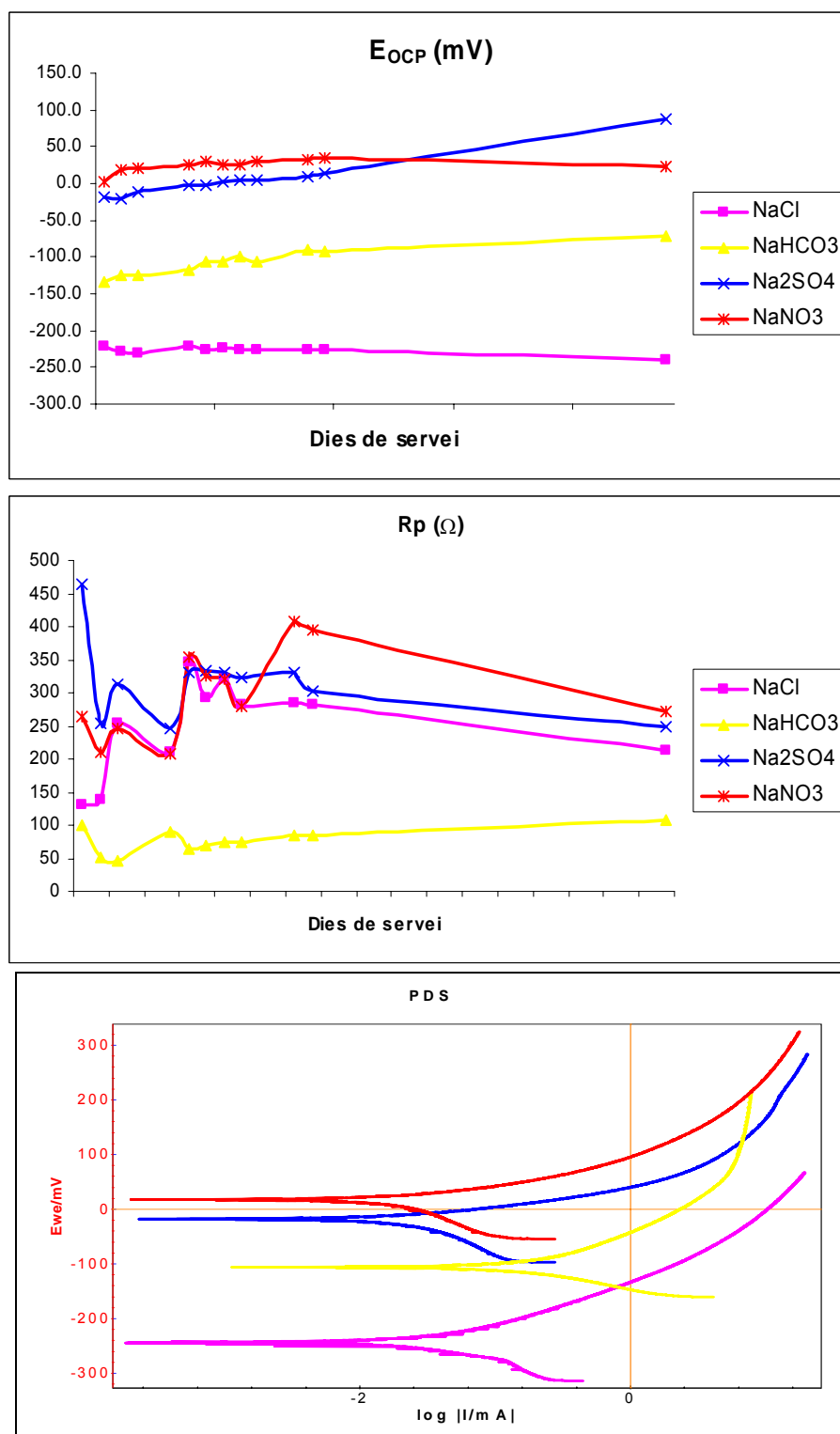


Figura 6.8. Variació del  $E_{OCP}$  i la  $R_p$  durant la sèrie llarga d'experiments dels assaigs accelerats i corbes potenciodinàmiques corresponents (s'utilitza la mateixa llegenda). Les dissolucions s'han canviat cada 48h.



En aquelles dissolucions on s'ha format un precipitat, aquest ha sedimentat dins el tub de coure (Figura 6.7) i s'ha detectat per difracció. El precipitat verd clar del medi clorur és de la família del clorur de coure (II) i el precipitat del medi bicarbonat correspon a la malaquita, amb el seu verd característic. En les mostres dels altres medis no s'observa precipitat però es detecten les estructures del sulfat de coure (II), en medi sulfat, i del nitrat de coure (II), en medi nitrat. Aquestes dues sals són compostos habitualment solubles, pel què es dedueix que han crescut directament sobre la superfície del coure o bé procedeixen de les corresponents sals de Cu(I) i s'han oxidat posteriorment, després de desmuntar la cel·la i entrar la superfície en contacte amb l'aire. Per això es relaciona el sulfat de coure amb les estructures de grans plaques incrustades al material que s'observen per SEM. Segons el difractograma, hi ha molt poca quantitat de nitrat de coure, per la qual cosa ha de ser difícil d'observar.

Medi / secció			
NaCl / superior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
NaCl / inferior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub>
NaHCO <sub>3</sub> / superior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
NaHCO <sub>3</sub> / inferior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / superior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / inferior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub>
NaNO <sub>3</sub> / superior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	
NaNO <sub>3</sub> / inferior	Cu (0)	Cu <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Taula 6.11. Estructures detectades per difracció de raigs X a la superfície de les mostres de la sèrie llarga d'experiments dels assaigs accelerats.





## Conclusions

S'ha observat el diferent comportament de la part inferior del tub que roman en contacte amb l'aigua durant els períodes de parada, i la part superior sense mullar. Front un procés d'atac molt homogeni en la part inferior s'observa un de força més local en la superior, encara que sense gaires diferències en la composició de les estructures observades.

A l'hora de comparar les dades electroquímiques de  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  i  $I_{\text{corr}}$  amb l'estat de la superfície (anàlisi per EDS i/o ESCA de les diferents mostres) s'ha de tenir en compte que els assaigs de corrosió reflecteixen el comportament de tota la superfície de les provetes analitzades i és, per tant, una resposta promig. Per contra, exceptuant la OM, les anàlisis de la superfície corresponen a zones molt concretes de les quals és difícil definir quina influència tenen sobre la resposta global.

En qualsevol cas, l'augment de  $R_p$  / disminució de  $I_{\text{corr}}$ , es pot relacionar amb la formació d'òxid i clorur de coure (I), en quantitats relatives no controlades. A partir de la tercera setmana, a aquestes espècies insolubles se suma la formació de partícules de carbonat càlcic. En cap cas s'han detectat quantitats mesurables de compostos solubles de coure a la dissolució de treball.

Tenint en compte que no es coneix quines són les diferències entre les mostres ja que són proveïdes sense donar informació, la tècnica d'anàlisi per ESCA ha permès diferenciar la mostra I de la resta perquè s'ha identificat un recobriment superficial que conté silici. Pel que fa a les altres mostres, els resultats no són gaire fiables perquè no és capaç de diferenciar l'evident presència d'òxid de coure (I) que hi ha a la superfície de la mostra O. Per això, i perquè és una tècnica de difícil accés i lenta en l'obtenció de resultats, es decideix no utilitzar-la com a tècnica de rutina en el control de futurs experiments.

Els assaigs accelerats han permès d'observar que qualsevol dels medis concentrats estudiats produeix corrosió homogènia del tub de coure. En qualsevol cas, sembla que la major influència en la velocitat de corrosió ve donada per l'anió hidrogencarbonat. Un aspecte a destacar és la detecció de compostos carbonats a la superfície que ha estat en contacte amb un medi de clorur. Això evidencia que, en presència de clorurs, l'acció del  $\text{CO}_2$  dissolt al medi augmenta.



S'han identificat i caracteritzat estructures típiques de cada medi, la qual cosa servirà de patró en futurs experiments.

Encara que la documentació presentada posa de manifest la utilitat de les tècniques emprades, cal fer un estudi més aprofundit del comportament diferencial dels diferents tractaments.

Actualment s'està duent a terme un segon assaig a la planta pilot més llarg i on s'ha augmentat la concentració de bicarbonat. També s'han plantejat altres assajos accelerats on es contempli la variació del pH, la combinació dels diferents ions i/o l'addició de CO<sub>2</sub>. A més, no es descarta la introducció de nous assaigs, com ara l'estudi de la influència de l'aïreació diferencial. En qualsevol cas, el projecte d'investigació es basa en la introspecció i avaluació dels propis resultats per tal de formular els experiments conseqüents.



## Bibliografia

### Referències bibliogràfiques

[www.lfg.es](http://www.lfg.es)

[www.ub.edu/electrodep](http://www.ub.edu/electrodep)

[www.epa.gov](http://www.epa.gov), *The solubility and surface chemistry of freshly precipitated copper solids*.

William Stephen Tait, *An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists*. PairODocs Publications, Wisconsin, 1994.

*Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*. Wiley, Nova York, 2005 (2a ed.)

C. Monticelli *et al.*, *Copper Corrosion in Industrial Waters*. Journal of The Electrochemical Society, 1999, **146** (4), 1386-1391.

G. Mankowshi *et al.*, *The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions*. Corrosion Science, 1991, **39** (1), 27-42.

M. Edwards *et al.*, *The pitting corrosion of copper*. Journal AWWA, 1994, **7**, 74-90.

M. Edwards *et al.*, *Effect of selected anions on copper corrosion rates*. Journal AWWA, 1994, **12**, 73-81.

A. El Warraky *et al.*, *Pitting corrosion of copper in chloride solutions*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2004, **51** (1), 52-61.

N. Boulay, M. Edwards, *Role of temperature, chlorine, and organic matter in corrosion by-product release in soft water*. Water Research, 2001, **35** (3), 683-690.

### Bibliografia complementària

Antonio Aldaz Riera, *Electroquímica*. UNED, Madrid, 1987 (1a ed.)



- L. Bilurbina *et al.*, *Corrosión y protección*. Edicions UPC, Barcelona, 2003 (2a ed.)
- D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry*. Chapman & Hall, London, 1990 (2a ed.)
- Y. Feng *et al.*, *Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values*. Corrosion, 1997, **53** (5), 389-398.
- S. A. Kaluzhina, I. V. Sieber, *Copper Passivity and Its Breakdown in Sodium Bicarbonate Solutions: A Scanning Electron Microscopy and X-ray Photoelectron and Auger Spectroscopy Study*. Russian Journal of Electrochemistry, 2006, **42** (12), 1352-1357.
- W. Prissanaroon *et al.*, *Electropolymerisation of pyrrole on copper in aqueous media*. Synthetic Metals, 2004, **142**, 25-34.
- J. J. Shim, J. G. Kim, *Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior*. Materials Letters, 2004, **58**, 2002-2006.
- M. Watanabe *et al.*, *Characterization of Corrosion Products Formed on Copper in Urban, Rural/Coastal, and Hot Spring Areas*. Journal of The Electrochemical Society, 2001, **148** (12), B522-B528.
- J. M. Bastidas, J. Simancas, *Characterization of corrosion products on a copper-containing intrauterine device during storage at room temperature*. Biomaterials, 1997, **18** (3), 247-250.
- M. Edwards *et al.*, *Alkalinity, pH, and copper corrosion by-product release*. Journal AWWA, 1996, **3**, 81-94.
- D. A. Lytle *et al.*, *Using aeration for corrosion control*. Journal AWWA, 1990, **3**, 74-88.
- I. Suzuki *et al.*, *The pitting corrosion of copper tubes in hot water*. Corrosion Science, 1983, **23** (10), 1095-1106.
- S. Nakayama *et al.*, *Which Is Easier To Reduce,  $\text{Cu}_2\text{O}$  or  $\text{CuO}$ ?* Journal of The Electrochemical Society, 2007, **154** (1), C1-C6.
- F. Zucchi *et al.*, *Inhibition of copper corrosion by silane coatings*. Corrosion Science, 2004, **46**, 2853-2865.



## ANNEX

### A. Principals equacions matemàtiques de corrosió

#### A.1. Equació de Nernst

L'equació de Nernst relaciona la composició de la dissolució amb el potencial de l'elèctrode quan el sistema està en equilibri, és a dir, sense pas de corrent:

$$E_{eq} = E^0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{a_{productes}}{a_{reactius}} \right)$$

on

- a** és l'activitat química dels productes i dels reactius
- E<sub>eq</sub>** és el potencial mesurat en V
- E<sup>0</sup>** és el potencial estàndard
- R** és la constant dels gasos ideals ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
- T** és la temperatura en graus Kelvin
- n** és el nombre d'electrons bescanviats en el procés
- F** és la constant de Faraday ( $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )

Cal notar que aquest potencial d'equilibri correspon també al  $E_{OCP}$ .

#### A.2. Equació de Butler-Volmer

L'equació de Butler-Volmer relaciona la densitat de corrent elèctric ( $j$ ) amb els canvis de potencial de l'elèctrode:

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right]$$

on

- R** és la constant dels gasos ideals ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
- T** és la temperatura en graus Kelvin
- F** és la constant de Faraday ( $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$ )
- j<sub>0</sub>** és la densitat de corrent de bescanvi en  $\text{Am}^{-2}$
- η** és el sobrepotencial de l'elèctrode de treball ( $E - E_{eq}$ )
- α<sub>a</sub>** és el coeficient de transferència electrònica per al procés anòdic



$\alpha_c$  és el coeficient de transferència electrònica per al procés catòdic

Cal notar que  $j_0 = j_{\text{corr}}$ , la densitat de corrent corresponent al  $E_{\text{eq}}$  (al  $E_{\text{OCP}}$ ).

Quan el sobrepotencial  $\eta$  és positiu, s'obté una densitat de corrent positiva corresponent a un procés d'oxidació i, per tant, l'elèctrode es comporta com a ànode. En cas contrari, es produeix la reducció i l'elèctrode actua de càtode.

### A.3. Equació de Tafel

Partint de l'equació de Butler-Volmer, quan el sobrepotencial és molt elevat, el procés catòdic es pot menysprear front l'anòdic i viceversa. L'expressió anterior es pot simplificar en aquest cas:

$$\eta \gg 0 \quad \ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha_a F}{RT} \eta$$

$$\eta \ll 0 \quad \ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha_c F}{RT} \eta$$

$$\eta = a \pm b \ln j$$

El valor del sobrepotencial  $\eta$  necessari perquè la Llei de Tafel es compleixi es pot calcular fàcilment a partir que una densitat de corrent és menyspreable davant d'una altra quan en suposa un 1%.

### A.4. Equació de Stern-Geary

L'equació de Stern-Geary s'utilitza per calcular la densitat de corrent de corrosió a partir de les dades obtingudes en una polarització lineal de l'elèctrode:

$$j_{\text{corr}} = \left[ \frac{1}{2,303 R_p} \right] \cdot \left[ \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right]$$

on  $j_{\text{corr}}$  és la densitat de corrent de corrosió en  $\text{Am}^{-2}$

$R_p$  és la resistència a la polarització en  $\Omega\text{m}^{-2}$

$\beta_a$  és el pendent anòdic de Tafel en V

$\beta_c$  és el pendent catòdic de Tafel en V



El factor  $\left[ \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right]$  es coneix com a **constant de Tafel**

Per tal de deduir aquesta equació, s'assumeix que:

- Les reaccions de corrosió són reversibles.
- Les reaccions d'oxidació i reducció estan controlades per l'energia d'activació de la reacció de corrosió.
- La superfície de l'elèctrode no canvia durant la polarització.
- La polarització és deguda a la corrosió.
- La barrera d'energia per les reaccions directa i inversa són simètriques.







## **B. Avaluació de l'impacte ambiental**

L'avaluació de l'impacte ambiental és un procediment de caràcter preventiu que té per objecte incorporar la variable ambiental en la presa de decisions sobre determinats projectes.

Per ser aquest un projecte d'investigació a escala de laboratori, l'avaluació de l'impacte ambiental no s'escau. De tota manera, es fa una avaluació de la generació de residus que comporta la realització del treball.

Es treballa amb dissolucions aquoses que reproduïxen les condicions de l'aigua potable, de manera que es poden eliminar sense cap tractament específic.

Pel que fa al reciclatge de les canonades de coure, les restes inservibles són retornades a l'empresa associada al projecte per tal que en gestioni adequadament el seu tractament.

A mode d'apunt, cal dir que els residus que es generen al Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió de la Universitat de Barcelona són enviats a un gestor de residus. Prèviament es classifiquen en grups genèrics per facilitar-ne la recollida selectiva: metalls pesants, cianur en medi bàsic, òxids i hidròxids alcalins i alcalinoterris, compostos de crom hexavalent, compostos inorgànics d'altres metalls, dissolvents halogenats, dissolvents no halogenats i àcids concentrats. Els residus es recullen en bidons de 5 litres convenientment etiquetats i s'emmagatzemen temporalment al laboratori. Posteriorment es transporten al punt de recollida indicat per la Universitat de Barcelona.

### **B.1. Normativa<sup>1</sup>**

Normativa bàsica referent als procediments d'avaluació d'impacte ambiental, i les activitats i els projectes sotmesos a aquests procediments.

#### **Normativa europea**

Directiva 1985/337, relativa a l'avaluació de les repercussions de determinats projectes públics i privats sobre el medi ambient. DOCE-L núm. 175, de 05.07.1985.

---

<sup>1</sup> [www.diba.es/mediambient](http://www.diba.es/mediambient)



Directiva 1997/11, relativa a l'avaluació de les repercussions de determinats projectes públics i privats sobre el medi ambient. (Modifica la Directiva 1985/337). DOCE-L núm. 73, de 14.03.1997.

Directiva 2001/42, relativa a l'avaluació dels efectes de determinats plans i programes en el medi ambient. DOCE-L núm. 197, de 21.07.2001.

### **Normativa de l'estat**

Reial Decret Legislatiu 1302/1986, d'avaluació d'impacte ambiental. BOE núm. 155, de 30.06.1986. (incorpora la Directiva 1985/337).

Reial Decret 1131/1988, pel qual s'aprova el Reglament per l'execució del Reial Decret Legislatiu 1302/1986, d'avaluació d'impacte ambiental. BOE núm. 239, de 05.10.1988.

Llei 6/2001, de modificació del Reial Decret Legislatiu 1302/1986, d'avaluació d'impacte ambiental. BOE núm.11, de 09.05.2001. (incorpora la Directiva 1997/11).

### **Normativa de la Generalitat de Catalunya**

Decret 114/1988, d'avaluació d'impacte ambiental. DOGC núm. 1000, de 03.06.1988.



## C. Avaluació dels costos del projecte

A continuació s'adjunta una estimació del cost econòmic que ha suposat la realització d'aquest projecte.

<b>MATERIAL</b>			
<b>Laboratori</b>			
	<b>Quantitat</b>	<b>Cost unitari (€)</b>	<b>Cost total (€)</b>
Planta pilot (inclòs quadre elèctric)	1	9.500	9.500
Cel·la electroquímica (elèctrodes inclosos)	4	940	3.760
Sulfat de sodi	1 de 1 kg	24	24
Clorur de sodi	1 de 1 kg	13,10	13,10
Nitrat de sodi	1 de 1 kg	26,60	26,60
Hidrogencarbonat de sodi	2 de 1 kg	25,40	50,80
Nitrat de potassi	1 de 1 kg	20	20
Sulfat de magnesi	2 de 1 kg	25,80	51,60
Clorur de calci	1 de 1 kg	35,30	35,30
Hipoclorit de sodi	1 de 1L	17,90	17,90
Tefló	12	0,50	6
Kit d'anàlisi de diòxid de carboni	1	70	70
Kit d'anàlisi d'oxigen	1	165	165
Discs de tall metal·logràfic	6	8	48
Kit d'embutició	1	87	87
Material general de laboratori			300
Subtotal material de laboratori			14.175,30
<b>MATERIAL (continuació)</b>			



Oficina			
	Quantitat	Cost unitari (€)	Cost total (€)
Enquadernació, fotocòpies, papereria			100
<b>Total material</b>			<b>14.275,30</b>

MÈTODES INSTRUMENTALS			
	Quantitat	Cost unitari (€)	Cost total (€)
ICP	9 mostres	6	54
IC	4 mostres	10,73	42,92
Bioanàlisi	5 mostres	60	300
OM	10 h	6	60
SEM	16 h	12,90	206,40
XRD	16 mostres	9,14	146,24
EDS	2 h	23,83	47,66
ESCA	5 mostres	40,93	204,65
Assaigs electroquímics	47	100	4.700
<b>Total mètodes instrumentals</b>			<b>5.761,87</b>

RECURSOS HUMANS			
	Hores	Cost unitari (€)	Cost total (€)
Recerca bibliogràfica	20	24	400
Estudi bibliogràfic	20	24	480
Realització experimental	400	24	9.600
Tractament de dades	50	24	1.200
Confecció de la memòria	120	24	2.880
<b>Total recursos humans</b>			<b>14.640</b>
COSTOS GENERALS			



Aigua, electricitat	100 €
<b>Total costos generals</b>	<b>100 €</b>
<hr/>	
<b>SUMA</b>	<b>34.777,17 €</b>
<b>IMPREVISTOS (5%)</b>	<b>1.738,85 €</b>
<hr/>	
<b>SUMA TOTAL</b>	<b>36.516,02 €</b>
<b>I.V.A. (16%)</b>	<b>5.842,56 €</b>
<hr/>	
<b>TOTAL</b>	<b>42.358,58 €</b>
<hr/>	

